

**Synthesen und Reaktionen
stabiler o-Chinodimethane
und
Ein Beitrag zur Chemie des
Benzocyclobutenons**

Ulrich Mengdehl

1971



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553801_0041

Synthesen und Reaktionen stabiler o-Chinodimethane
und
Ein Beitrag zur Chemie des Benzocyclobutenons

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt
von
Ulrich Mengdehl
aus
Marl

1971



Berichterstatter: 1. Prof. Dr. Rudolf Gompper

2. Prof. Dr. Rolf Huisgen

Tag der mündlichen Prüfung: 3. Februar 1971

Meinen Eltern

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 1967 bis August 1970 unter Anleitung von Herrn Professor Dr. Rudolf GOMPPER am Institut für Organische Chemie der Universität München durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer gilt mein Dank für eine Vielzahl von Ratschlägen und für sein stetig förderndes Interesse am Fortgang dieser Arbeit.

Herrn Dr. Hans-Ulrich WAGNER danke ich für die Überlassung der Rechenprogramme und für anregende Diskussionen.

Der BAYERISCHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN danke ich für die mir großzügig gewährte Rechenzeit an der elektronischen Datenverarbeitungsanlage des LEIBNIZ-Rechenzentrums.

INHALT

	Seite
I. Synthesen und Reaktionen stabiler o-Chinodimethane	1
A. Einleitung	
1. Aufgabenstellung	1
2. Literaturübersicht	2
B. Allgemeiner Teil	7
1. Synthesen stabiler o-Chinodimethane	7
1.1 Variation der Akzeptorgruppe von III	7
1.1.1 8-Benzolsulfonyl-o-chinodimethane	8
1.1.2 8-Benzoyl-o-chinodimethane	9
1.1.3 8-Äthoxycarbonyl-o-chinodimethane	9
1.1.4 8-Nitro-o-chinodimethane	10
1.1.5 8-Phenylmercapto-o-chinodimethane	10
1.1.6 o-Chinodimethane ohne Akzeptorgruppe	10
1.2 Variation der Donorgruppe von III	10
1.2.1 7-Amino-7-oxy-o-chinodimethane	10
1.2.2 7,7-Dioxy-o-chinodimethane	13
1.2.3 7,7-Diamino-o-chinodimethane	14
1.3 Einführung einer zweiten Akzeptorgruppe in III	15
1.3.1 8,8-Dicyan-o-chinodimethane	16
1.3.2 8-Benzolsulfonyl-8-cyan-o-chinodimethane	30
1.3.3 8-Acyl-8-cyan-o-chinodimethane	32
1.3.4 Versuche zur Synthese weiterer stabiler o-Chinodimethane	41
1.3.5 Versuche zur Synthese "dimerer" o-Chinodimethane	44
2. MO-Berechnungen push-pull-substituierter o-Chinodimethane	47
2.1 Rechenmethoden und Parameterwahl	47
2.1.1 HMO-Methode	47
2.1.2 ω -Technik	47
2.2 Allgemeine Störungsrechnungen von o-Chinodimethanen	48
2.2.1 Vergleich zwischen HMO- und ω -Ergebnissen	50
2.2.2 Vergleich berechneter und experimenteller Ergebnisse	51

	Seite
2.3 Berechnungen einiger spezieller o-Chinodimethane	57
3. Versuche zur Synthese eines stabilen Benzocyclobutadiens	66
3.1 Valenzisomerisierung von o-Chinodimethanen	67
3.2 Weitere Versuche	69
4. Cycloadditionen an o-Chinodimethane	70
4.1.1 Elektronenarme Dienophile	72
4.1.1 Alkene	72
4.1.2 Alkine	77
4.1.3 Heterokumulene	78
4.2 Elektronenreiche Dienophile	80
4.2.1 Alkene	80
4.2.2 Alkine	81
4.3 Heterodoppelbindungen	81
4.4 Zum Mechanismus der Cycloadditionen an o-Chinodimethane	84
II. Ein Beitrag zur Chemie des Benzocyclobutenons	87
A. Einleitung	87
B. Allgemeiner Teil	88
1. Versuche zum Nachweis der CH-Azidität des 3,5-Dimethylbenzocyclo- butenons	88
1.1 H/D-Austauschversuche	88
1.2 Reaktionen mit Elektrophilen	88
1.2.1 Reaktionen mit dem VILSMEIER-HAACK-Komplex	88
1.2.2 Reaktionen mit Orthoderivaten der Ameisensäure	89
1.3 Reaktionen mit sterisch gehinderten Basen	90
2. Versuche zur Synthese von 2-Cyan- und 2-Methoxycarbonyl- benzocyclobutenen	94
3. Synthese und Eigenschaften neuer 2-Methylen-benzocyclobutenone . .	97
4. Thermische Ringöffnung des Benzocyclobutenons	99
4.1 Versuche zur Synthese weiterer "o-chinoider" Ketene	102
III. Experimenteller Teil	104
IV. Zusammenfassung	125
V. Literaturverzeichnis	128

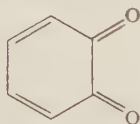
I

Synthesen und Reaktionen stabiler o-Chinodimethane

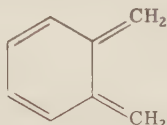
A. Einleitung

1. Aufgabenstellung

Ersetzt man formal die Sauerstoffatome des o-Benzochinons I durch Methylengruppen, so gelangt man zum Grundkörper der o-Chinodimethane, dem o-Xylylen II.



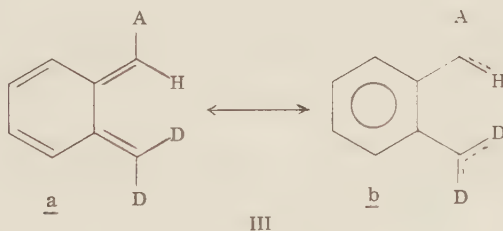
I



II

o-Chinodimethane sind meist nicht isolierbar; sie dimerisieren, polymerisieren oder valenzisomerisieren je nach Reaktionsbedingungen.

Wie R. GOMPPER (Lit. 1,2,3) in den letzten Jahren zeigen konnte, sind einige substituierte o-Chinodimethane des Typs III relativ stabil, weil das o-chinoide System a durch den push-pull-Effekt der Substituenten formal in die aromatische Grenzformel b ausweichen kann:



A = Elektronenakzeptoren

D = Elektronendonatoren

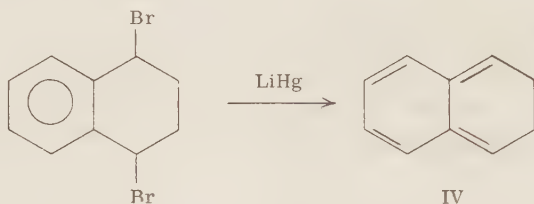
Die tief farbigen Verbindungen III (sie gehören zur Klasse der Merocyanine) sind mit einer Ausnahme nur in Lösung stabil, extrem feuchtigkeitsempfindlich und vereinigen sich mit Dienophilen zu Cycloaddukten; sie bilden aber nicht mehr wie II die valenzisomeren Benzocyclobutene.

Für die vorliegende Arbeit stellten sich folgende Aufgaben:

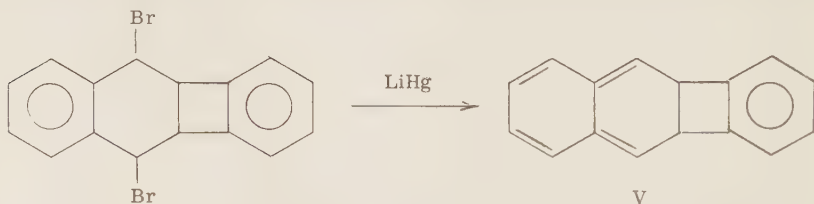
- 1) Synthesen weiterer stabiler o-Chinodimethane.
- 2) Synthesen von push-pull-substituierten o-Chinodimethanen, die zu den entsprechenden Benzocyclobutenen valenzisomerisieren. Solche Benzocyclobutene stellen eine wichtige Vorstufe für die Synthese stabiler Benzocyclobutadiene dar.
- 3) Untersuchung der Cycloadditionen an push-pull-substituierte o-Chinodimethane.

2. Literaturübersicht

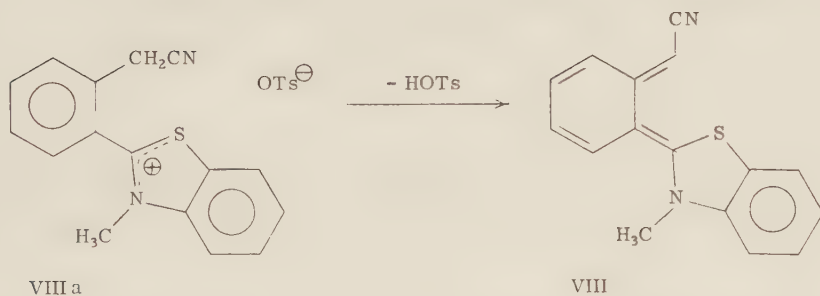
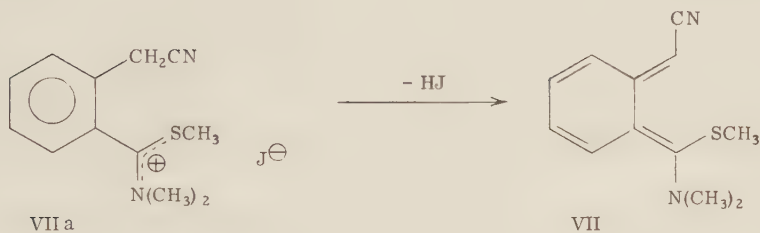
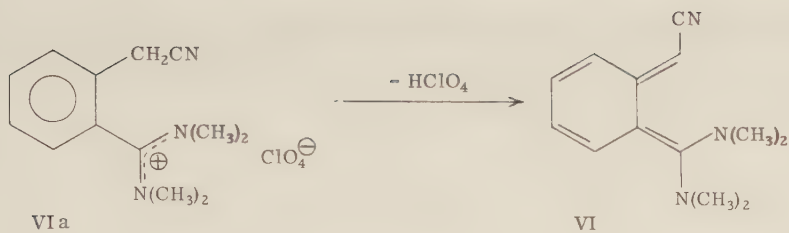
In der Literatur sind einige o-Chinodimethane beschrieben, die in Lösung oder in Substanz direkt nachweisbar sind. C.D. NENITZESCU (Lit. 4) fand, daß 2,3-Dihydronaphthalin IV in Lösung einige Zeit beständig ist.



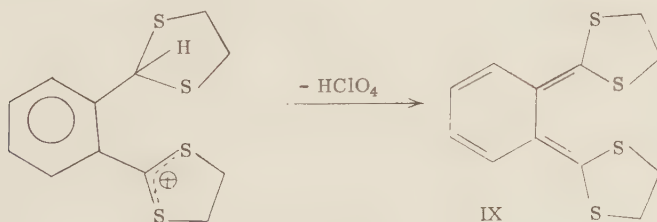
Das analog synthetisierte o-Chinodimethan V läßt sich sogar in Substanz isolieren (Lit. 5):



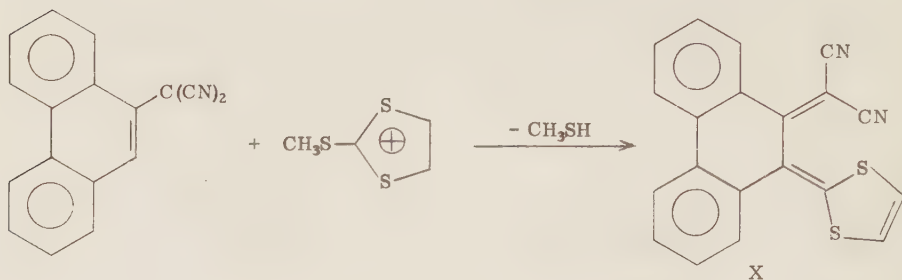
R. GOMPPER (Lit. 1,2,3) und Mitarbeiter stellten push-pull-stabilisierte o-Chinodimethane durch Deprotonierung von o-Cyanomethylbenzamidiniumsalzen VIa bzw. -thioamidiniumsalzen VIIa und VIIIa dar.



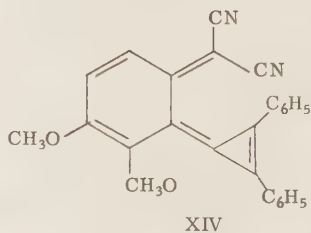
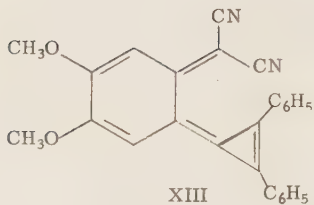
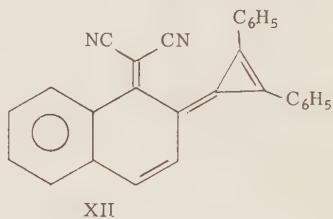
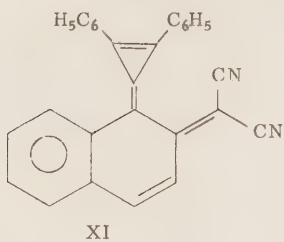
VII und VIII sind nur in Lösung bei -40° stabil, VI läßt sich auch in Substanz, allerdings nicht analysenrein, isolieren. Ähnlich gelang auch die Synthese des ebenfalls nur in Lösung beständigen IX (Lit. 3).



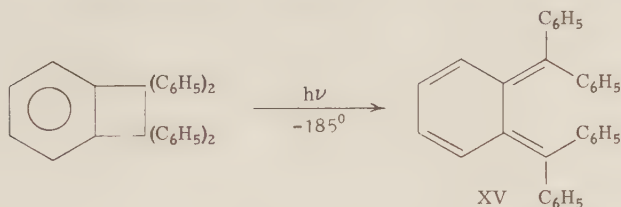
Ein von R. GOMPPER (Lit. 6) und Mitarbeitern entwickeltes Syntheseprinzip für p-Chinodimethane - Reaktionen von Benzyl-Anionen mit Carbonium-Ionen - ließ sich auch zur Synthese des o-Chinodimethans X verwenden:



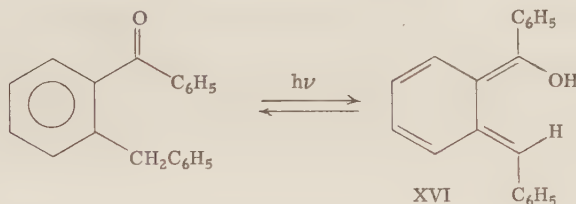
Th. EICHER (Lit. 7,8) stellte während der Anfertigung der vorliegenden Arbeit unter Verwendung des gleichen Syntheseprinzips die o-Chinodimethane XI-XIV her.



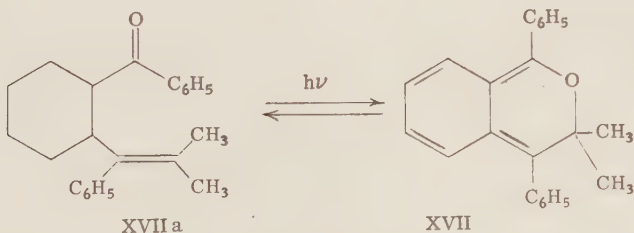
G. QUINKERT (Lit. 9) konnte in einer Methylcyclohexan/Isopentan-Matrix das Tetraphenyl-o-chinodimethan XV darstellen und sein UV-Spektrum aufnehmen.



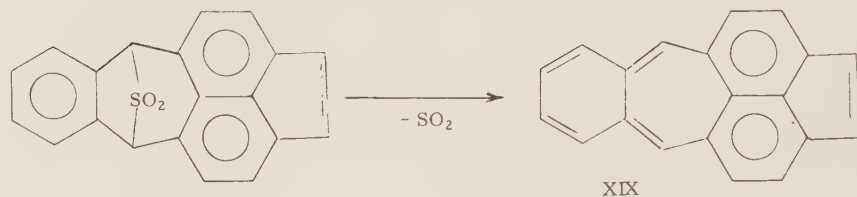
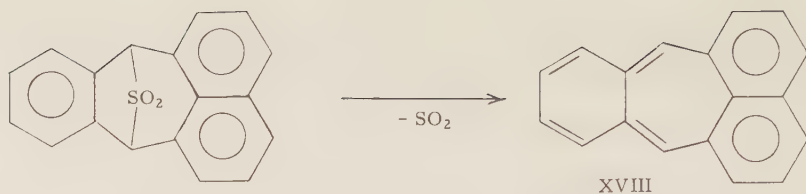
N.C. YANG (Lit. 10) ermittelte für das o-Chinodimethan XVI eine Lebensdauer von 10 Sekunden; es entsteht bei der Blitzlichtphotolyse von o-Benzylbenzophenon:



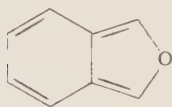
Bei der Photoisomerisierung des o-Vinylbenzophenons XVIIa erhielt K.R. HUFFMANN (Lit. 11) das o-Chinodimethan XVII, es ist bei -78^0 in Methylenechlorid 30 Minuten lang haltbar.



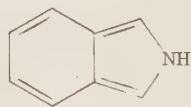
M.P. CAVA (Lit. 12,13) stellte Plejaden XVIII und Aceplejaden XIX in Lösung her und untersuchte ihre UV-Spektren.



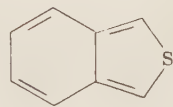
Schließlich seien noch die o-chinoiden Heterocyclen Isobenzofuran XX (Lit. 14), Isoindol XXI (Lit. 15), Isothianaphthen XXII (Lit. 16) sowie deren Naphtho-Derivate XXIII-XXV (Lit. 17,18,19) genannt, ebenso Benzo-[d]-pyron XXVI (Lit. 20), Benzo[d]-dithiopyron XXVII (Lit. 1) und 2.3-Dihydroisochinolon-(3) XXVIII (Lit. 1), von denen zahlreiche stabile Derivate bekannt sind.



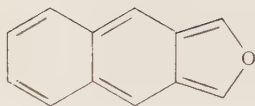
XX



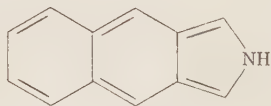
XXI



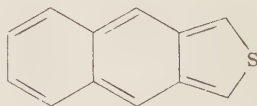
XXII



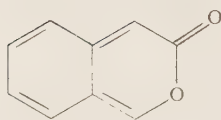
XXIII



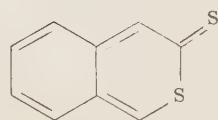
XXIV



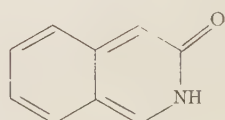
XXV



XXVI

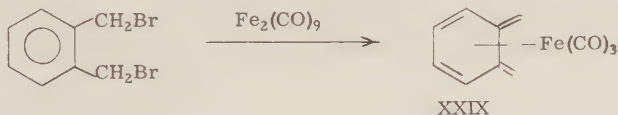


XXVII



XXVIII

W.R. ROTH (Lit. 21) stabilisierte das o-Xylylen I durch Komplexbildung mit Eisen-carbonyl. Der Komplex XXIX läßt jedoch jede chemische Verwandtschaft mit I vermissen; erst bei 500° zerfällt er unter Bildung von Benzocyclobuten.



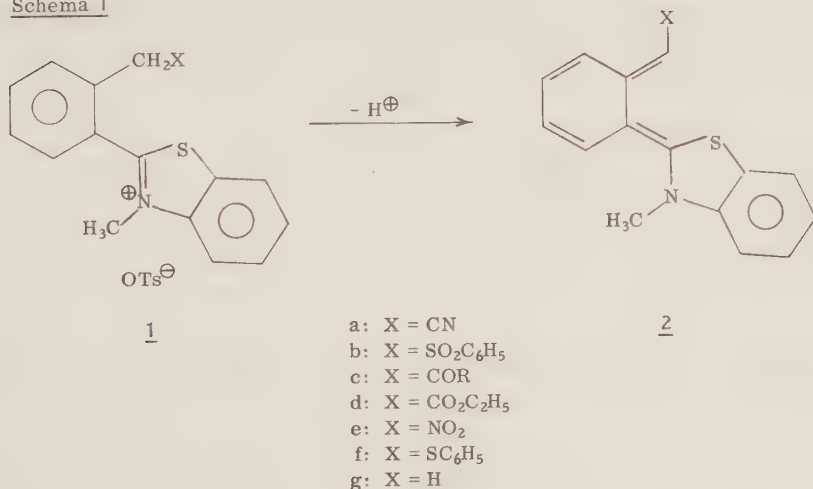
B. Allgemeiner Teil

1. Synthesen stabiler o-Chinodimethane

1.1 Variation der Akzeptorgruppe von III

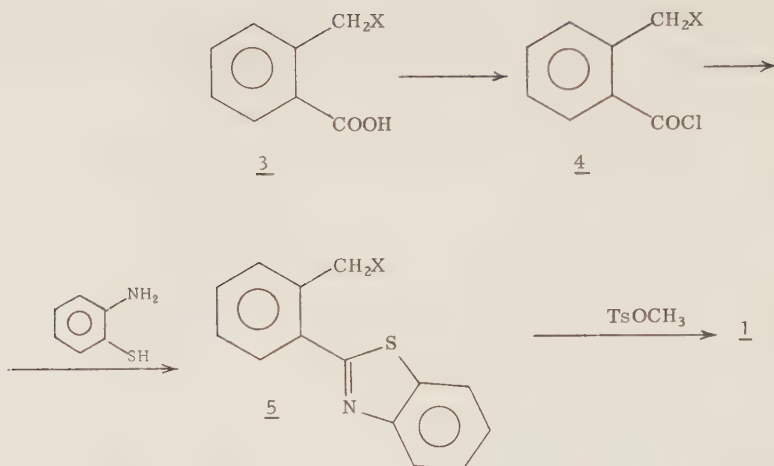
Bei der Deprotonierung des Benzthiazoliumsalzes 1a (X = CN) entsteht das in DMF einige Stunden stabile o-Chinodimethan 2a (Lit. 3):

Schema 1



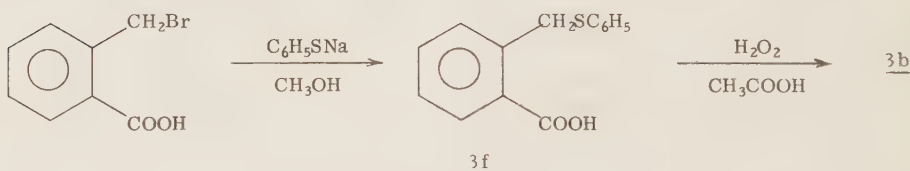
Die Verbindungen 1b-1g sollten mit Basen wie in Schema 1 ebenfalls in o-Chinodimethane übergeführt werden können oder doch wenigstens CH-Acidität zeigen. Es wurde versucht, sie ebenso wie 1a nach Schema 2 zu synthetisieren.

Schema 2



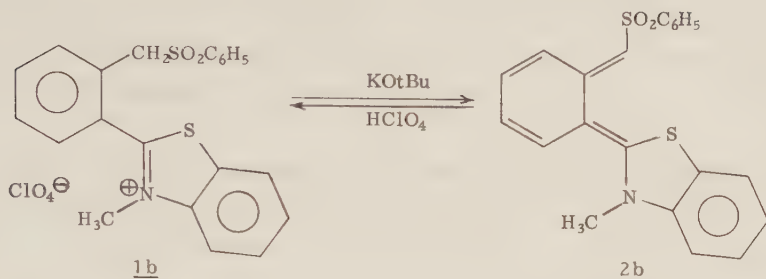
1.1.1 8-Benzolsulfonyl-o-chinodimethane

Das in der Literatur nicht beschriebene (o-Carboxybenzyl)-phenylsulfon 3b (X = SO₂C₆H₅) läßt sich in guter Ausbeute durch Umsetzung der o-Brommethylbenzoesäure mit Natriumthiophenolat und anschließender Oxydation mit H₂O₂ gewinnen:



Weitere Umsetzungen nach Schema II führen zur Verbindung 1b, die als (besser kristallisierendes) Perchlorat isoliert wurde. Eine Lösung von 1b in DMF färbt sich bei Zugabe von Kalium-tert.-butylat tiefblau ($\lambda_{\max} = 590 \text{ nm}$); die Farbe hält sich bei -40° einige Stunden lang, verschwindet bei Raumtemperatur jedoch innerhalb von Sekunden. Das o-Chinodimethan 2b ist demnach wesentlich instabiler als das von R. WEISS (Lit. 3) beschriebene 2a, welches bei Raumtemperatur einige Stunden beständig ist. Cycloadditionsversuche mit 2b und Dienophilen ergaben keine brauchbaren Resultate (s. Kap. 4.1.3).

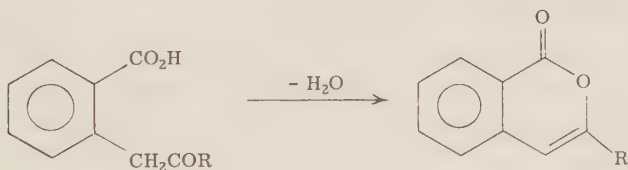
Mit Perchlorsäure entsteht aus 2b wieder das Perchlorat 1b.



Als weiterer Strukturbeweis für 2b ist seine Reaktion mit Cyansäureestern anzusehen (s. Kap. 1.3.1).

1.1.2 8-Benzoyl-o-chinodimethane

o-Carboxybenzylketone cyclisieren entweder spontan oder in Gegenwart von Mineralsäuren zu 3-substituierten Isocumarinen (Lit. 22):



Säurechloride des Typs 4c sind nicht bekannt. Ein Versuch, aus 3c ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) mit Oxalylchlorid in Äther das Säurechlorid herzustellen und es nach Abziehen des Lösungsmittels und des überschüssigen Oxalylchlorids bei Raumtemperatur durch vorsichtige Zugabe von o-Aminothiophenol in DMF in das Benzthiazol 5c ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) umzuwandeln, schlug fehl.

1.1.3 8-Äthoxycarbonyl-o-chinodimethane

o-Carboxyphenylessigsäureäthylester 3d reagiert mit PCl_5 oder Oxalylchlorid in Äther zu einem schwach gelben Öl (IR: $\nu_{\text{C=O}} 1780 \text{ cm}^{-1}$); vermutlich liegt das Säurechlorid 4d vor. Erwärmt man das Öl mit o-Aminothiophenol in DMF, so entstehen je nach Reaktionsbedingungen gelb gefärbte Verbindungen unbekannter Konstitution, bei denen es sich aufgrund ihrer Analysenwerte nicht um das Benzthiazol 5d handeln kann.

1.1.4 8-Nitro-o-chinodimethane

Es wurde versucht, das nicht bekannte o-Carboxyphenylnitromethan 3e aus o-Brom-methylbenzoesäure und Silbernitrit in Äther herzustellen. Bei 0° entwickeln sich jedoch lebhaft nitrose Gase; im komplexen Reaktionsgemisch ließ sich lediglich Phthalid nachweisen.

Ungefähr zur gleichen Zeit stellte J. SCHNEKENBERGER (Lit. 23) 3e auf andere Weise dar. Die sehr empfindliche Verbindung lagert sich in Gegenwart von Säuren oder beim Erwärmen in Lösung in einer intramolekularen Redoxreaktion in N-Hydroxyphthalimid um.

1.1.5 8-Phenylmercapto-o-chinodimethane

Das nach Schema II zugängliche Benzthiazoliumsals 1f ($X = SC_6H_5$) reagiert nicht mit Kalium-tert.-butylat in DMF. Mit n-Butyllithium in Äther bei -60° zersetzt sich 1f. Beim Aufarbeiten des Reaktionsgemisches tritt der charakteristische Geruch des Thiophenols auf; das Reaktionsprodukt ist ein dunkles, nicht zu reinigendes Öl.

1.1.6 o-Chinodimethane ohne Akzeptorgruppe

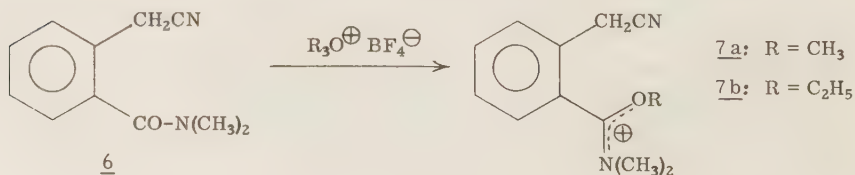
Das Benzthiazoliumsals 1g ($X = H$) zeigt mit Kalium-tert.-butylat in Deutero-tert.-butanol auch nach Tagen keinen H/D-Austausch in der "aromatischen" Methylgruppe. Dieselbe Beobachtung machte R. WEISS (Lit. 3) an der isomeren p-Verbindung.

Mit einer äquimolaren Lösung von Trityllithium in Äther tritt nur geringfügige Zersetzung ein; beim Aufarbeiten wird 1g fast quantitativ zurückgewonnen.

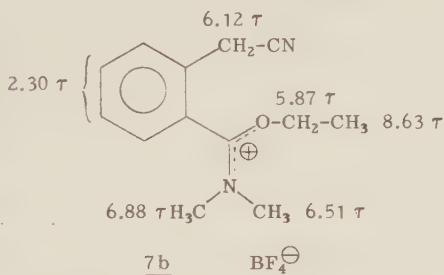
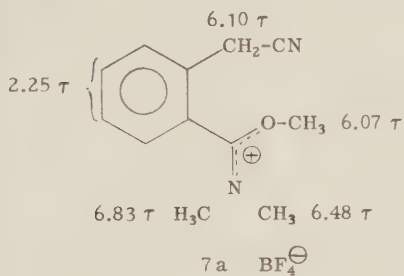
1.2 Variation der Donorgruppen von III

1.2.1 7-Amino-7-oxy-o-chinodimethane

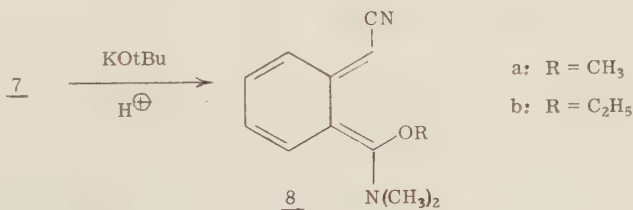
N,N-Dimethyl-o-cyanmethylbenzamid 6 reagiert mit Trimethyl- und Triäthylxonium-tetrafluorborat in Methylenchlorid zu den Fluorboraten 7a und 7b:



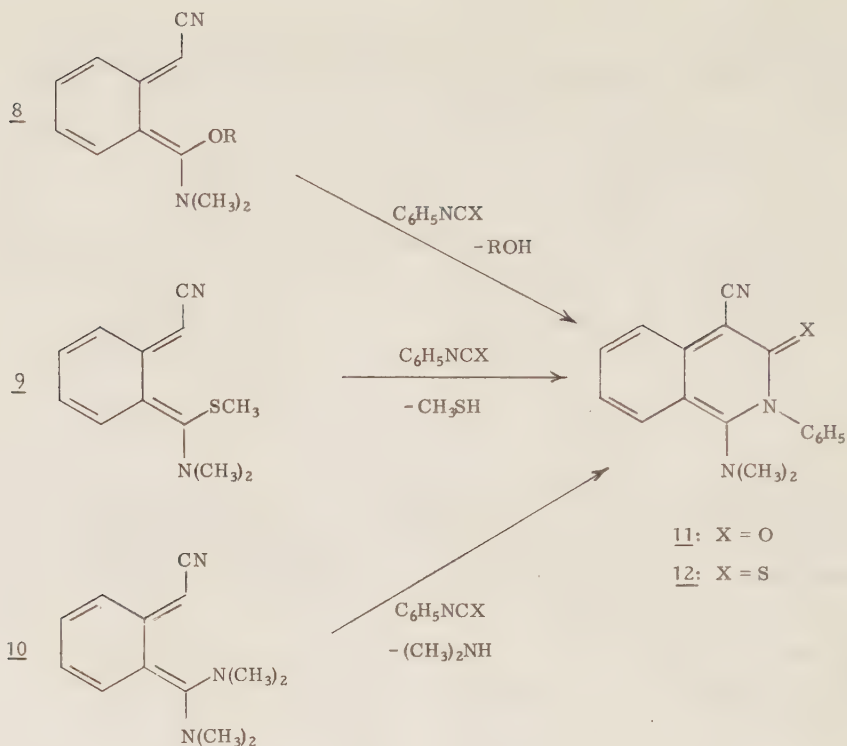
7a und 7b sind farblose Öle, die sich nicht analysenrein erhalten lassen. Ihre PMR-Spektren in CD_3CN (TMS als interner Standard) stützen jedoch die angegebenen Strukturen:



Lösungen von 7a und 7b in DMF färben sich bei Zugabe von Kalium-tert.-butylat bei -40° tiefblau; dabei entstehen die o-Chinodimethane 8a und 8b. Sie sind jedoch so unbeständig, daß ihre Elektronenspektren bei dieser Temperatur nicht aufgenommen werden konnten, weil sich die Extinktionswerte fortwährend änderten. Auf Zugabe von Trifluoressigsäure verschwindet die blaue Farbe augenblicklich, bei erneuter Zugabe von Kalium-tert.-butylat tritt sie wieder auf:



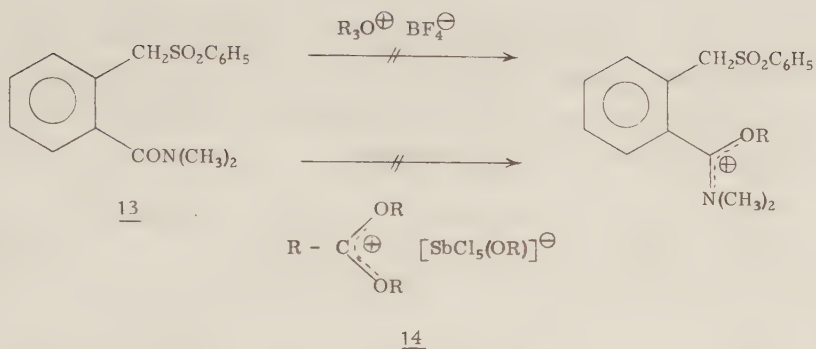
Die Reaktionen von 8 mit Phenylisocyanat und Phenylsenföl sichern die o-chinoide Struktur. Es entstehen die gleichen Produkte 11 und 12 wie mit den von E. KUTTER (Lit. 1) und H. SCHÄFER (Lit. 2) untersuchten o-Chinodimethanen 9 und 10:



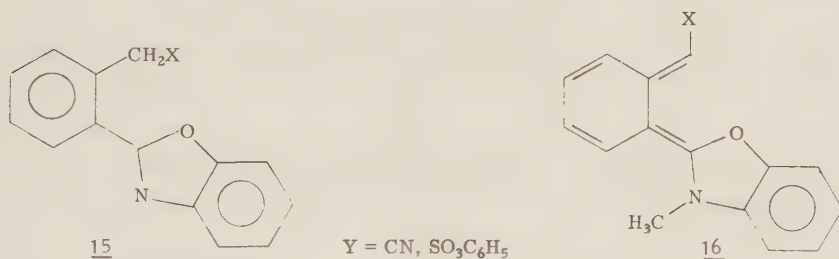
Als weitere Strukturbeweise sind die Reaktionen von 8 mit Cyansäureestern und Säurechloriden anzusehen (s. Kap. 1.3.1 und 1.3.3).

Beim Erwärmen einer Lösung von 8a in DMF auf Raumtemperatur verschwindet die blaue Farbe. Aus der braunschwarzen Lösung läßt sich ein dunkles Öl abtrennen, das jedoch auch säulenchromatografisch nicht zu reinigen ist.

Die analoge Verbindung 13 reagiert weder mit Trimethyloxonium-tetrafluoroborat noch mit dem von S. KABUSS (Lit. 24) eingeführten reaktiveren 14; offenbar ist die sterische Hinderung durch die Benzolsulfonylgruppe zu groß.



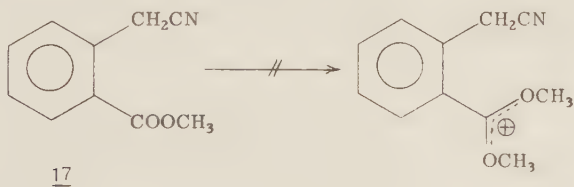
Ohne Erfolg blieben auch Versuche, Benzoxazol-Derivate des Typs 15 herzustellen, über die die o-Chinodimethane 16 zugänglich gewesen wären.



Sämtliche bekannten Methoden zur Synthese von Benzoxazolen versagten.

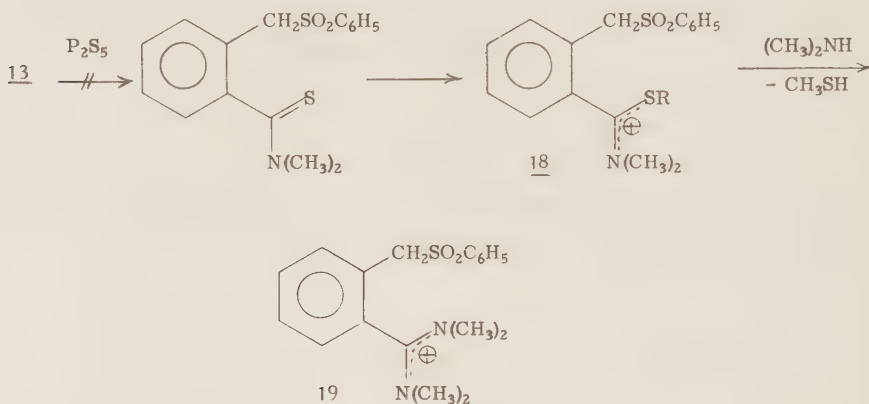
1.2.2 7.7-Dioxy-o-chinodimethane

o-Cyanmethyl-benzoesäuremethylester 17 reagiert nicht mit Trimethyloxonium-tetrafluoroborat. Die Alkylierung mit 14 verläuft nicht eindeutig, offenbar wird sowohl die Nitril- als auch die Esterfunktion angegriffen.

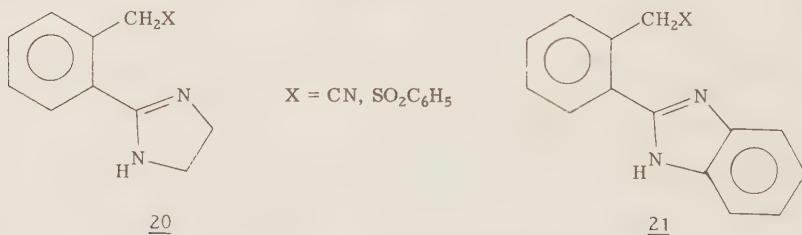


1.2.3 7,7-Diamino-o-chinodimethane

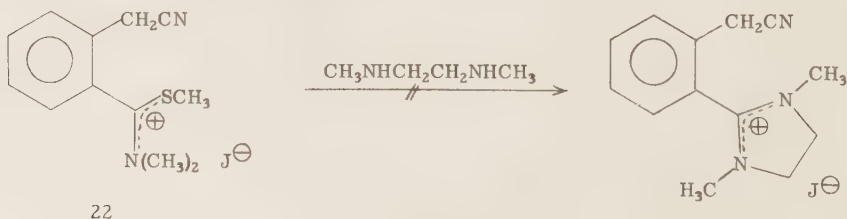
Das Amid 13 läßt sich mit P_2S_5 in Pyridin nicht in das Thioamid überführen; auch hier dürfte die sterische Hinderung durch die Benzolsulfonylgruppe zu groß sein. Somit sind auch die Verbindungen 18 und 19 nicht zugänglich.



Ebenso ergebnislos blieben Versuche, die Imidazoline 20 und Benzimidazole 21 nach bekannten Methoden herzustellen:

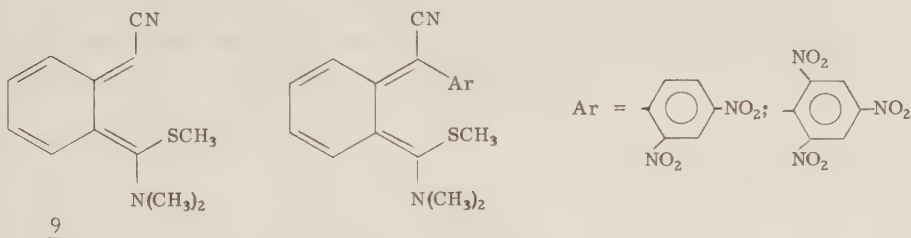


Auch die nachstehend formulierte Substitutionsreaktion führte nicht zum Erfolg, obwohl 22 mit Dimethylamin (Lit. 2) reagiert.

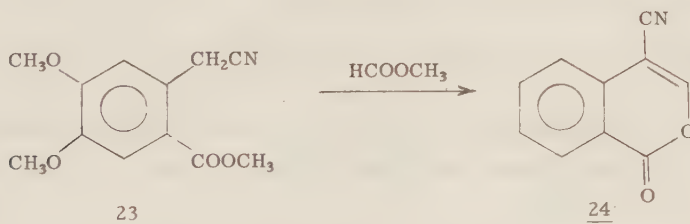


1.3 Einführung einer zweiten Akzeptorgruppe in III

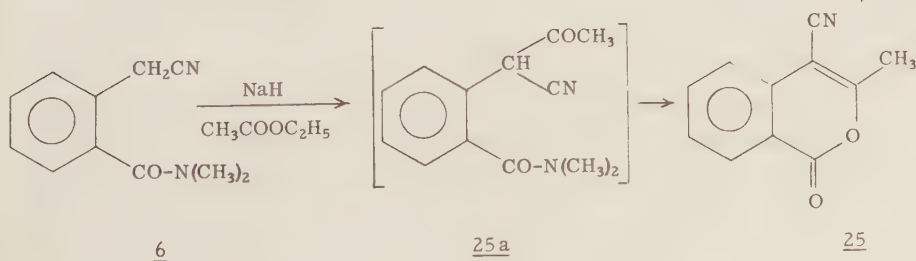
Wie E. KUTTER (Lit. 1) zeigen konnte, wird durch Einführung von 2,4-Dinitro- bzw. 2,4,6-Trinitrophenylresten in 9 die Stabilität des o-Chinodimethans erhöht:



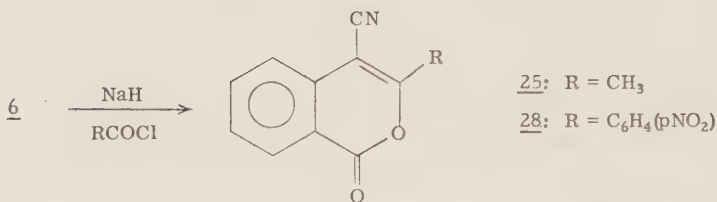
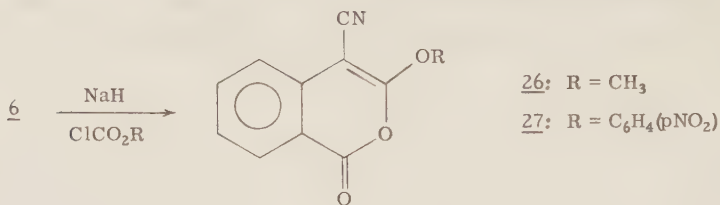
Es wurde daher versucht, durch Einführung einer zweiten Akzeptorgruppe in o-Chinodimethane zu Verbindungen zu gelangen, die nicht nur in Lösung beständig sind. Die Acylierung des Benzylcyanids 6 führte nicht zum Erfolg. J.N. CHATTERJEA (Lit. 25) erhielt bei der CLAISEN-Kondensation des Benzylcyanids 23 mit Ameisensäuremethylester das Isocumarin 24:



In der Hoffnung, 25a isolieren zu können, wurde das weniger elektrophile Amid 6 mit Essigester und Natriumhydrid umgesetzt. Isoliert wurde jedoch ebenfalls nur das Isocumarin 25. Analysen, Molekulargewicht und spektroskopische Daten stehen im Einklang mit der vorgeschlagenen Struktur:

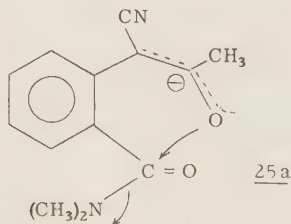


Analog reagiert 6 mit Säurechloriden, allerdings unter milderer Bedingungen:



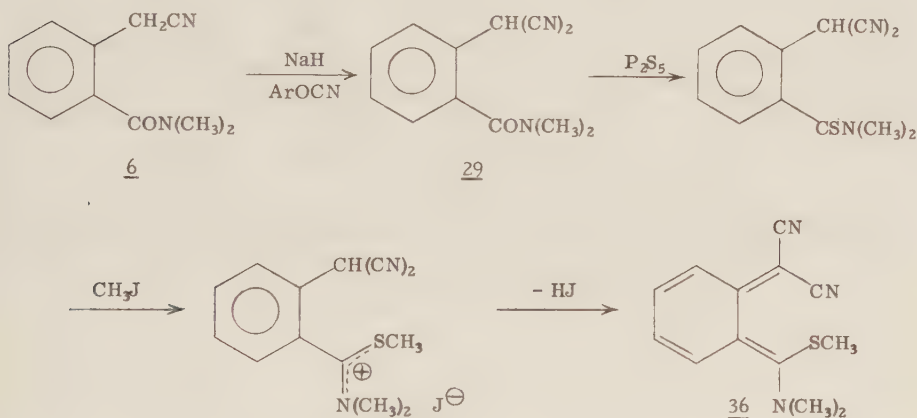
26 ist nicht analysenrein zu erhalten und 25 kristallisiert nur schlecht; deshalb wurden auch die p-Nitrophenyl-Derivate synthetisiert.

Die leichte Bildung der Isocumarine 25-28 ist bemerkenswert, weil die Acylierung von Anionen, die sich von Carbonsäuren ableiten (s. 25a), im Regelfall am C und nicht am O erfolgt (vgl. u.a. DIECKMANN-Kondensation). In den hier beschriebenen Fällen ist die O-Acylierung unter Bildung eines 6-Ringes günstiger als die C-Acylierung, die zu einem 4-Ring führen sollte.



1.3.1 8,8-Dicyan-o-chinodimethane

E. GRIGAT (Lit. 26) beschrieb eine Nitril-Synthese durch Umsetzung von Carbanionen mit Cyansäureestern. H.U. WAGNER (Lit. 27) benutzte diese Methode, um Arylmaldinitrile herzustellen. In Anlehnung an diese Arbeiten wurde versucht, ausgehend von 6 zum Amid 29 zu gelangen, welches nach Beschwefelung mit P_2S_5 , Alkylierung und Deprotonierung das o-Chinodimethan 36 ergeben sollte:



6 reagiert mit Arylcyanaten in THF in Gegenwart von zwei Äquivalenten NaH zu einer goldgelben Verbindung, deren Ausbeute allerdings stark vom verwendeten Arylcyanat abhängt:

Arylcyanat	Ausbeute an <u>29</u> %
2-Methyl-4-chlor-phenylcyanat	67
4-Nitrophenylcyanat	20
2,4-Dimethyl-phenylcyanat	0

Die Analysenwerte stimmen mit der Struktur 29 überein, nicht jedoch die weiteren Daten. Die Verbindung ist sehr polar (kleiner R_f -Wert an Silicagel/Methanol; Fp. 224-232° (Zers.)), die längstwellige Adsorptionsbande in CH_2Cl_2 liegt bei 442 nm (s. Abb. 1); im NMR-Spektrum (in $DMSO-d_6$) erscheint ein breites Signal zwischen -4 und -2 τ , (s. Abb. 2).

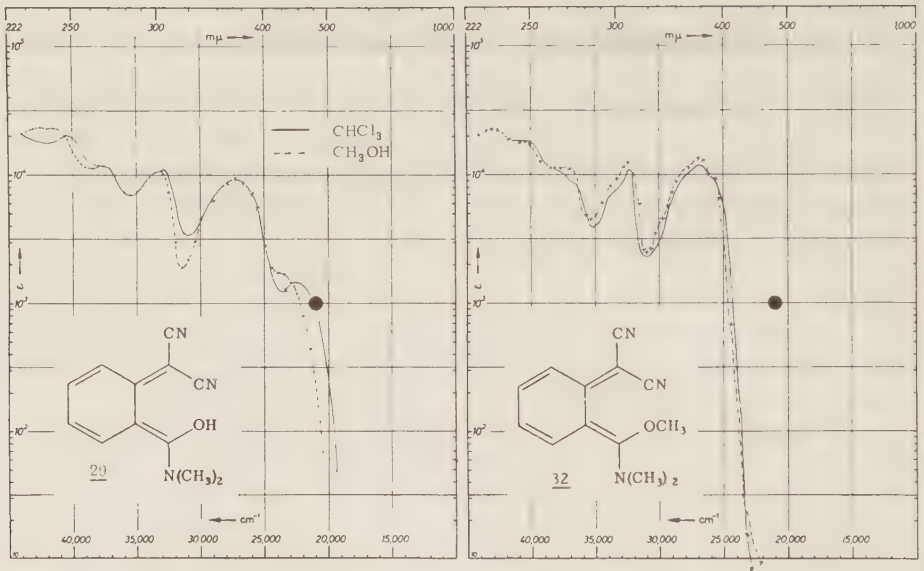


Abb. 1 UV-Spektren der Verbindungen 29 und 32

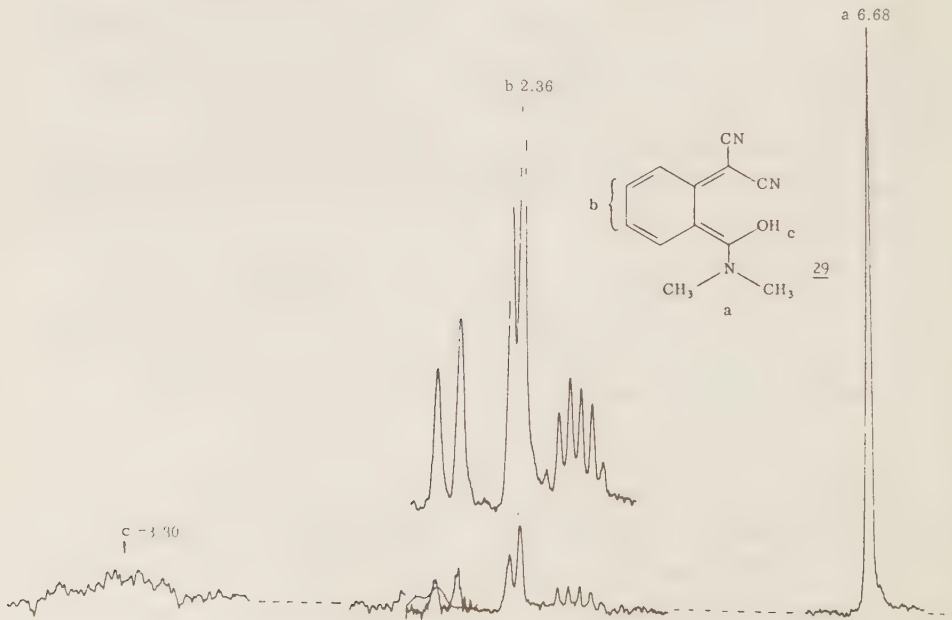


Abb. 2 PMR-Spektrum der Verbindung 29 (in DMSO-d₆, 60 MHz, TMS (intern) = 10 τ)

Das IR-Spektrum (in KBr) zeigt eine scharfe und intensive Cyanbande bei 2182 cm^{-1} sowie eine weitere Bande bei 1628 cm^{-1} (s. Abb. 3).

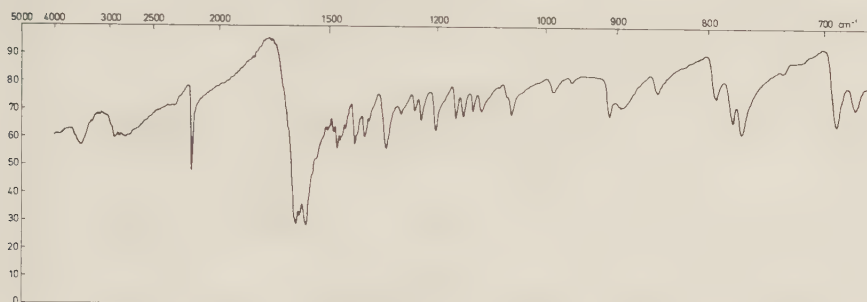
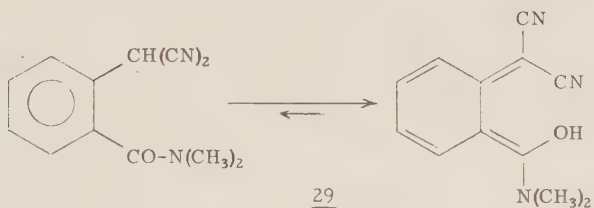


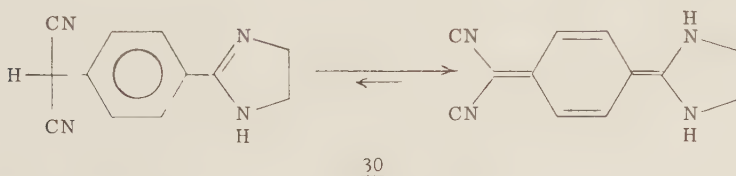
Abb. 3 IR-Spektrum der Verbindung 29 (KBr)

Diese Befunde werden verständlich, wenn man für 29 ein Tautomeriegleichgewicht annimmt, dessen Schwerpunkt auf seiten der o-chinoiden Enolform liegt:

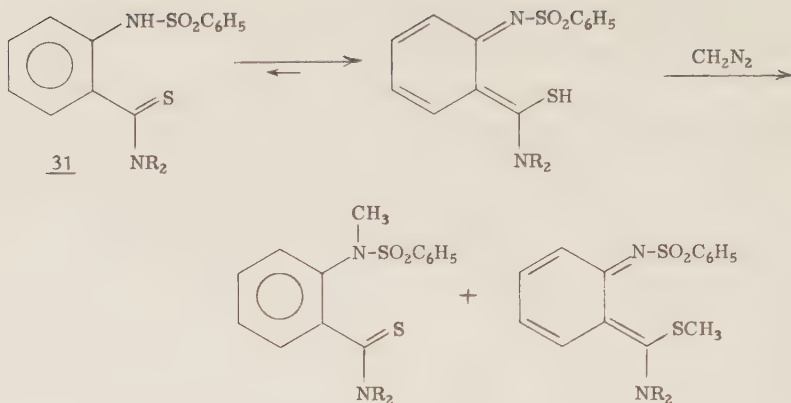


Diese Annahme wird durch folgende, früher gemachte Beobachtungen gestützt:

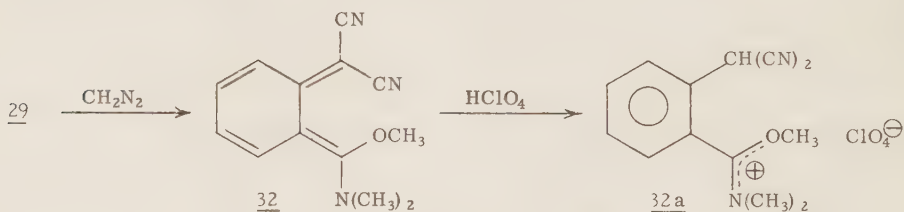
H.U. WAGNER (Lit. 28) wies durch IR-Untersuchungen nach, daß 30 in der p-chinoiden Form vorliegt:



H.D. LEHMANN (Lit. 29) erhielt bei der Reaktion des Thioamids 31 mit Diazomethan sowohl N- als auch S-Alkylierungsprodukte:



Diese Tatsache kann nur insofern als Argument gewertet werden (Alkylierungsexperimente können keine Auskunft über die Lage von Tautomeriegleichgewichten geben), als auch **29** mit Diazomethan in Äther reagiert, wobei allerdings ausschließlich das O-Alkylierungsprodukt **32** entsteht:



Dadurch wird die große Bildungstendenz des push-pull-substituierten o-chinoiden Systems dokumentiert.

32 kristallisiert in hellgelben Nadeln (λ_{max} (CHCl_3) 373 nm, λ_{max} (CH_3OH) 371 nm) (Abb. 1). Analysenwerte und spektroskopische Daten sichern die o-chinoide Struktur. Im IR-Spektrum erscheint eine intensive Cyanbande bei 2190 cm^{-1} ; eine weitere Bande bei 1612 cm^{-1} muß einer $\text{C}=\text{C}$ -Bindung zugeordnet werden (s. Abb. 4 a). Trifluoressigsäure protoniert **32** nicht (die NMR-Spektren in CDCl_3 und in CF_3COOH sind nahezu identisch); mit Perchlorsäure entsteht dagegen ein farbloses, kristallines Perchlorat, dessen Struktur durch Analyse und IR-Spektrum (s. Abb. 4 b) gesichert ist. Das Proton wird beim Lösen von **32a** in DMSO wieder abgespalten (die NMR-Spektren von **32** und **32a** in DMSO-d_6 sind identisch).

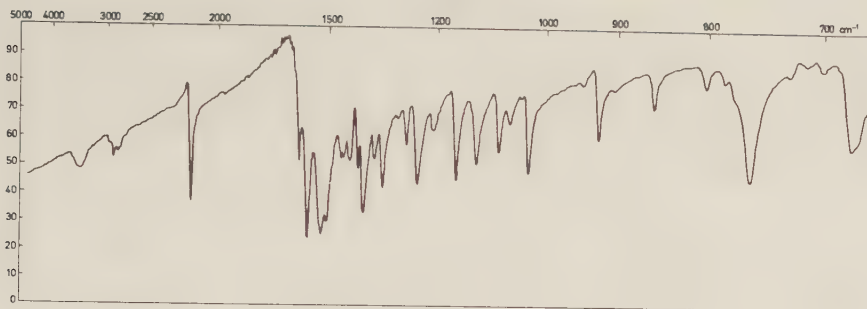


Abb. 4 a IR-Spektrum von 32 (KBr)

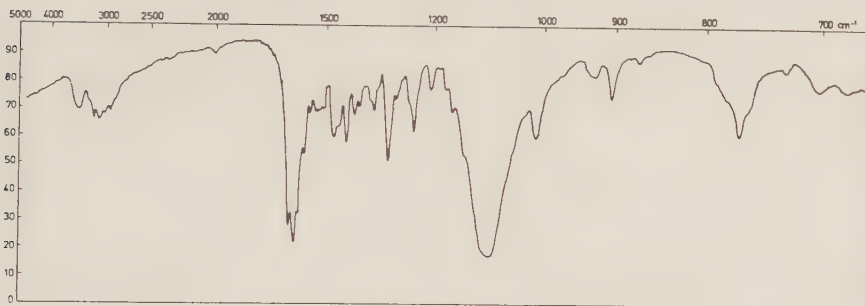


Abb. 4 b IR-Spektrum von 32a (KBr)

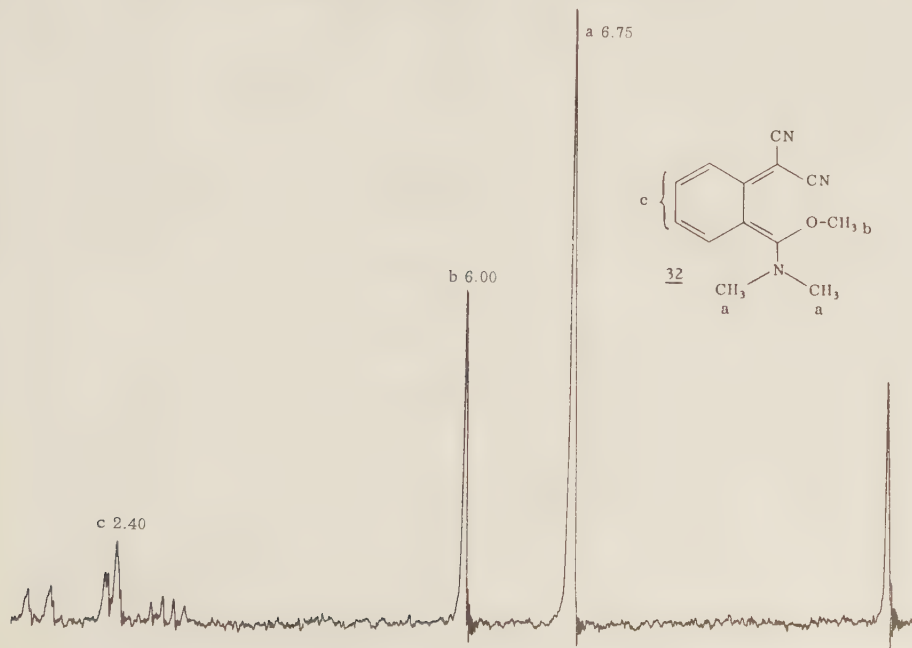
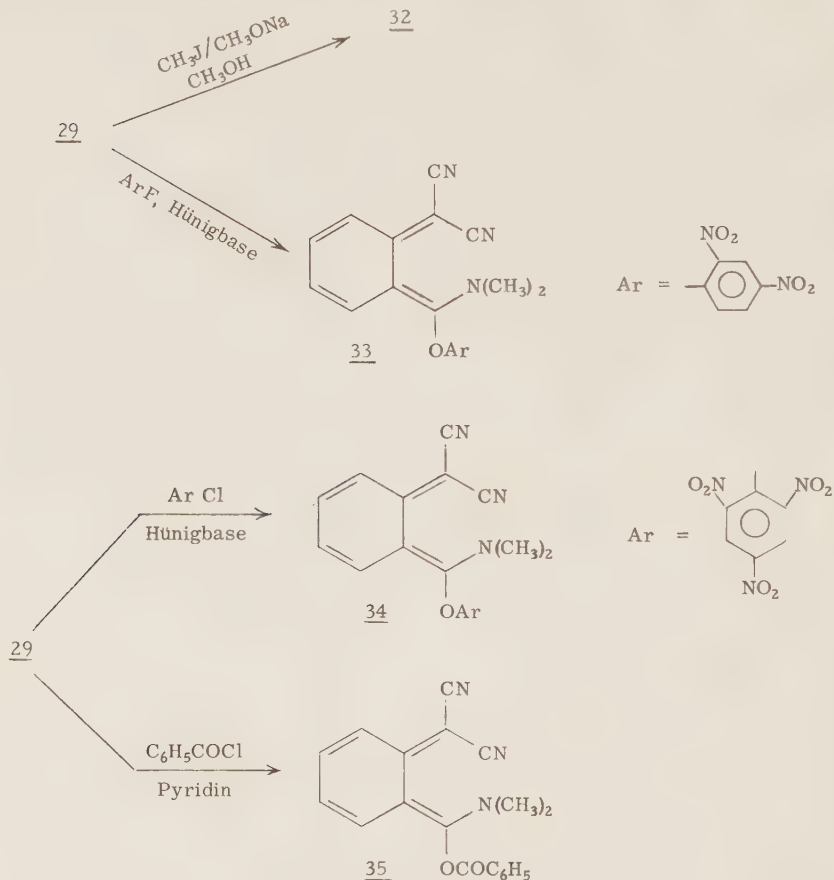


Abb. 5 PMR-Spektrum von 32 (in DMSO- d_6 , 60 MHz, TMS (intern) = 10 τ)

Zahlreiche weitere Versuche wurden unternommen, um von 29 auch C-Alkylierungs- oder Acylierungsprodukte zu erhalten. Es wurden jedoch ausschließlich die o-Chinodimethane 32-35 isoliert (Säulenchromatografie):



Die UV-Spektren von 33-35 sind in Abb. 6 wiedergegeben.

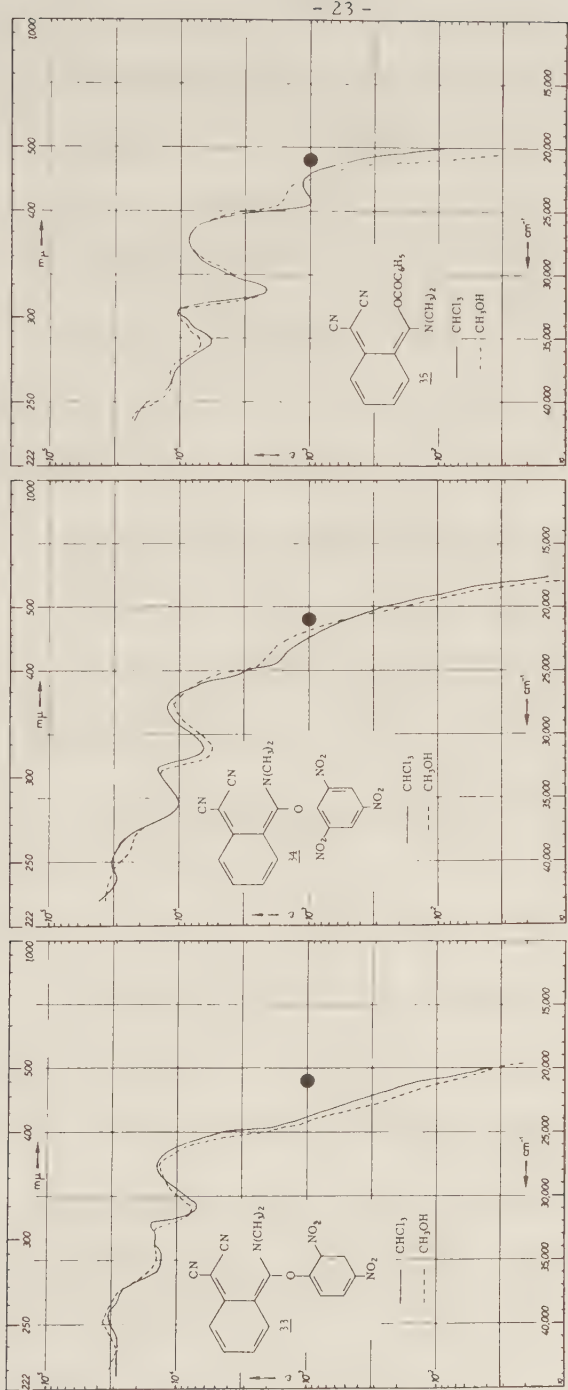
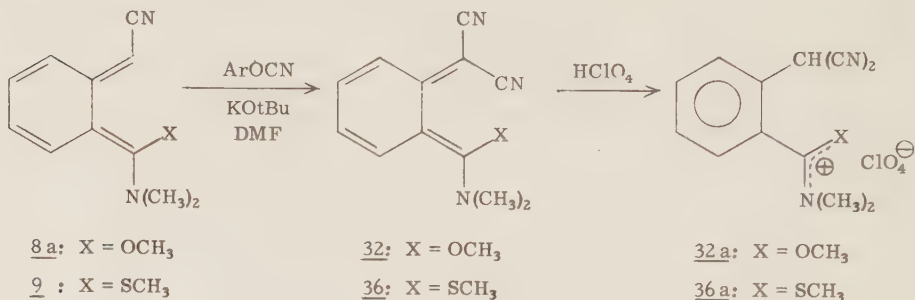


Abb. 6 UV-Spektren von 33, 34 und 35

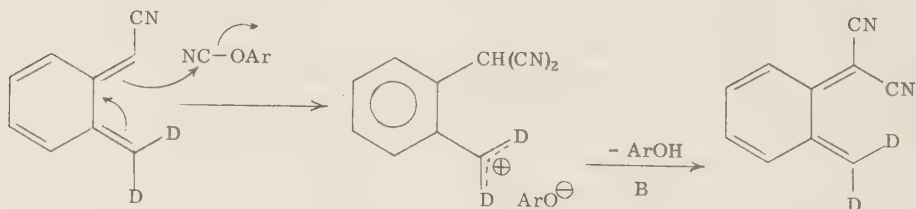
Cyansäureester können auch direkt mit den o-Chinodimethanen 8a und 9 umgesetzt werden, wobei die o-Chinodimethane 32 und 36 entstehen:



Die Ausbeuten hängen wiederum vom eingesetzten Cyansäureester ab; 2-Methyl-4-chlorphenylcyanat und 4-Nitro-phenylcyanat ergeben gute Ausbeuten (60-80%), 2,4-Dimethylphenylcyanat dagegen wesentlich schlechtere (0-30%).

Die Ausbeuten sind optimal, wenn das Arylcyanat zur Lösung des o-Chinodimethans in DMF in Gegenwart von einem Äquivalent Base zugetropft wird. Bei Verwendung von NaH wird augenblicklich Wasserstoff freigesetzt; gegen Ende der Reaktion schlägt die Farbe der Lösung nach Gelbbraun um.

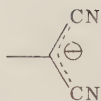
Die Cyanierung verläuft wahrscheinlich folgendermaßen:



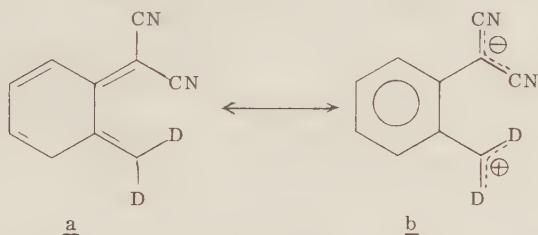
Das auf diese Weise synthetisierte o-Chinodimethan 32 ist identisch mit dem aus 29 und Diazomethan hergestellten.

Die Struktur des roten o-Chinodimethans 36 wird durch Analysenwerte und Molekulargewicht gestützt.

Die Cyanbande im IR-Spektrum in KBr ist aufgespalten (2170 und 2130 cm⁻¹) (s. Abb. 7 a). Diese Aufspaltung ist charakteristisch für Verbindungen, die das Strukturelement



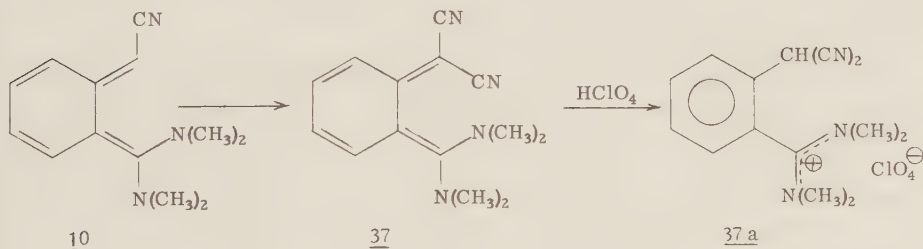
enthalten. Sie wurde u.a. (Lit. 30) beim Phenylmalodinitril-Anion, bei 8.8-dicyansubstituierten p-Chinodimethanen und bei den im Kap. 4.1.1 beschriebenen 1.6-Dipolen beobachtet. 32 zeigt diese Aufspaltung nicht. Daraus folgt, daß die polare Grenzstruktur b bei 36 stärker als bei 32 am Grundzustand a beteiligt ist.



36 zeigt weiterhin eine negative Solvatochromie: $\lambda_{\max}$ (CHCl_3) 517.5 nm, $\lambda_{\max}$ (CH_3OH) 457.5 nm (s. Abb. 8).

Mit Perchlorsäure gibt 36 das farblose, kristalline Perchlorat 36a (IR-Spektrum s. Abb. 7 b).

Das von H. SCHÄFFER (Lit. 2) synthetisierte o-Chinodimethan 10 reagiert mit 2-Methyl-4-chlor-phenylcyanat zum ockerfarbenen 37:



Das IR-Spektrum (KBr) zeigt wie 36 eine aufgesplante Cyanbande bei 2169 und 2129 cm^{-1} (s. Abb. 9 a). Die negative Solvatochromie ist geringer als bei 36 ($\lambda_{\max}$ (CHCl_3) 440.0 nm, $\lambda_{\max}$ (CH_3OH) 407.5 nm) (s. Abb. 8).

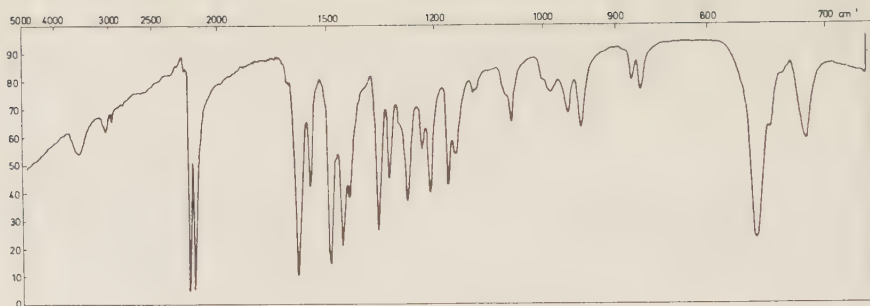


Abb. 7 a IR-Spektrum von 36 (KBr)

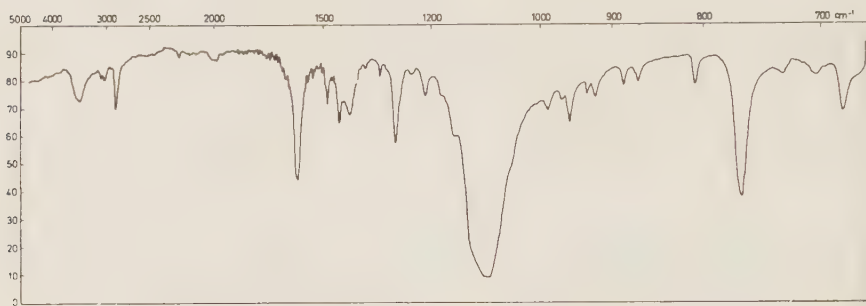


Abb. 7 b IR-Spektrum von 36 a (KBr)

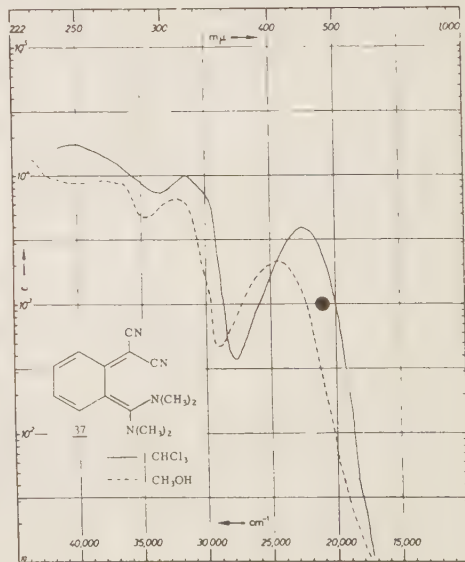
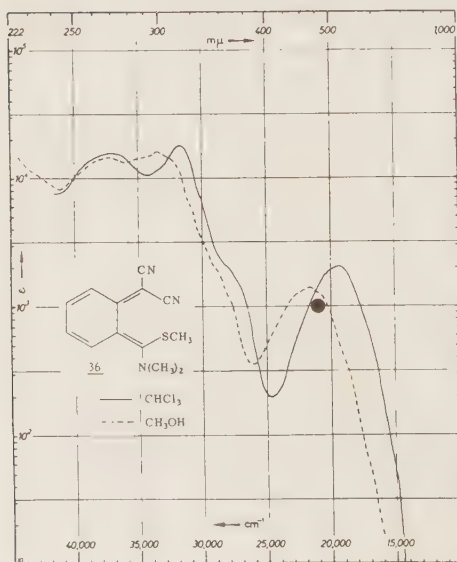


Abb. 8 UV-Spektrum von 36 und 37

Die Struktur von 37 ist weiterhin durch die Bildung eines farblosen, kristallinen Perchlorats 37a gesichert, dessen IR-Spektrum (KBr) keine konjugierten Cyanbanden mehr aufweist (s. Abb. 9b).

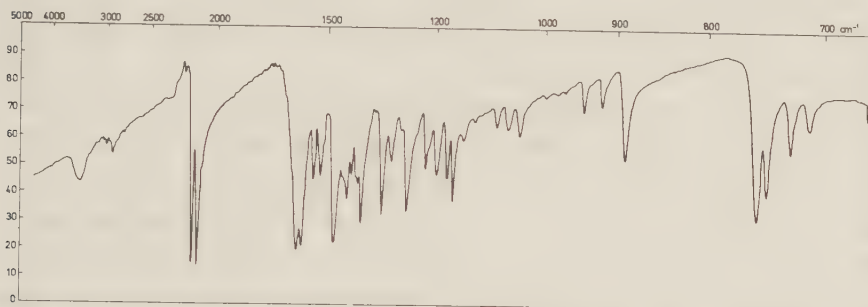


Abb. 9a IR-Spektrum von 37 (KBr)

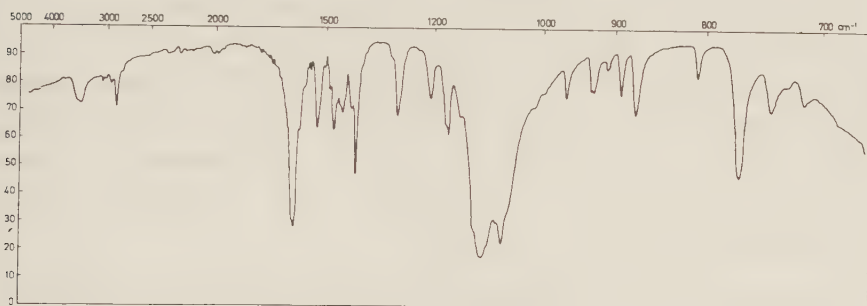
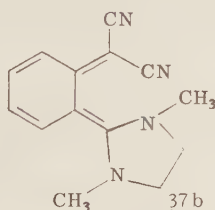
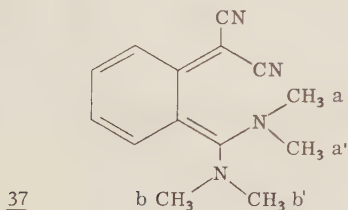


Abb. 9b IR-Spektrum von 37a (KBr)

Die Aufspaltung der Bisdimethylamino-Protonen im PMR-Spektrum ist lösungsmittel- und temperaturabhängig (s. Abb. 10). Bei -60° in CDCl_3 erscheinen zwei scharfe Signale für jeweils sechs Protonen, die bei höheren Temperaturen unter Verbreiterung zusammenlaufen (s. Abb. 10). Dieser Befund ist dadurch zu erklären, daß bei tiefen Temperaturen in der Bisdimethylaminogruppe eine Rotationshinderung auftritt.



Bei vollkommen starrer Anordnung des o-Chinodimethan-Gerüsts von 37 befinden sich die beiden "äußeren" Methylgruppen a und b an den Zentren 9 und 10 in verschiedener, die beiden "inneren" a' und b' in annähernd gleicher chemischer Umgebung; in diesem Fall sollten 4 Signale für jeweils 3 Protonen im PMR-Spektrum von 37 zu erwarten sein, wobei zwei nur wenig voneinander verschieden sein sollten. Ähnliche Verhältnisse liegen in dem 1,6-Dipol 83 vor (s. Kap. 4.1.1).

Wenn bei tiefen Temperaturen die Rotation nur um die 1-7-Bindung oder nur um die 7-9-Bindung möglich ist, dann sollten in beiden Fällen zwei Signale für jeweils sechs Protonen erwartet werden; dies wird in der Tat beobachtet. Eine zuverlässige experimentelle Entscheidung darüber, in welcher Bindung bei -60° eine Rotationshinderung auftritt und in welcher die Rotation nicht "eingefroren" ist, wäre dann leicht zu fällen, wenn es gelingt, die Verbindung 37b zu synthetisieren und ihr PMR-Spektrum bei tiefen Temperaturen aufzunehmen. So kann hier nur auf Ergebnisse von MO-Rechnungen verwiesen werden (s. Kap. 2.3), die voraussagen, daß die Rotationshinderung um die 7-9-Bindung kleiner ist als die um die 1-7-Bindung.

Für das PMR-Spektrum von 37 in CDCl_3 bei -60° bedeutet das, daß bei dieser Temperatur die Dimethylaminogruppen noch frei rotieren, daß die Rotation um die C=C-Bindung (1-7) jedoch "eingefroren" ist. Bei Raumtemperatur sind die beiden Signale für je sechs Protonen zusammengedrückt und verbreitert, bei 80° in Nitrobenzol erscheint nur noch ein scharfes Signal, entsprechend sechs Protonen.

Zur Ermittlung der freien Aktivierungsenthalpie $\Delta G^{\ddagger}$ von Rotationsbarrieren mit Hilfe der PMR-Spektroskopie sind in der Literatur zahlreiche Methoden beschrieben (Lit. 31).

Die Geschwindigkeitskonstante k_c eines chemischen Austauschs bei der Koaleszenztemperatur T_c für den ungekoppelten AB-Fall läßt sich näherungsweise aus folgender Formel errechnen (Lit. 32):

$$k_c = \frac{\pi \cdot \Delta\nu}{\sqrt{2}} \quad \Delta\nu = \begin{matrix} \text{Linienabstand ohne} \\ \text{Austausch} \end{matrix} \text{ Hz}$$

Nach der Eyring-Gleichung hängt k_r von der freien Aktivierungsenthalpie $\Delta G^{\ddagger}$ ab (Lit. 33):

$$k_r = \frac{k_B \cdot T}{h} \exp \left(- \frac{\Delta G^{\ddagger}}{RT} \right)$$

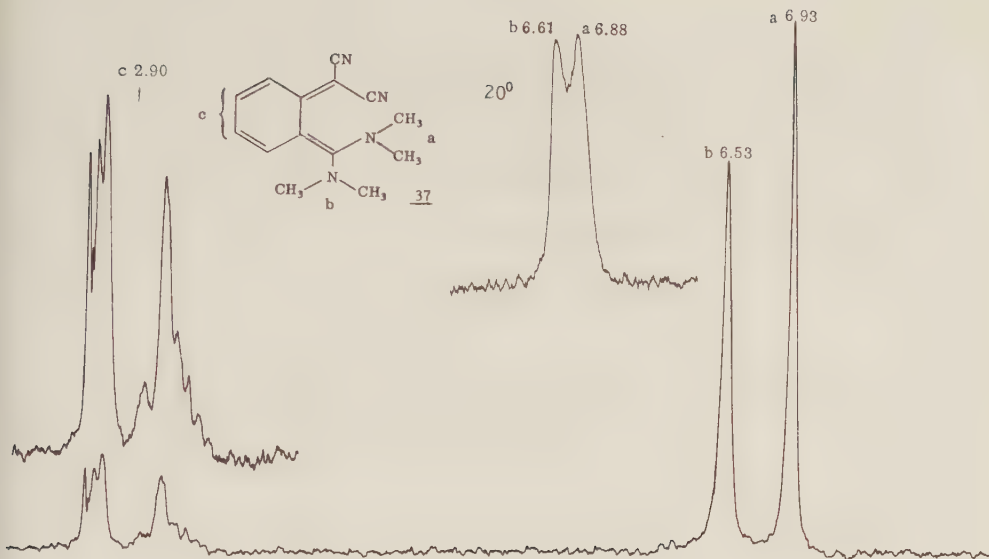


Abb. 10 PMR-Spektrum von **37** bei -60° und $+20^{\circ}$
(in CDCl_3 , 60 MHz, TMS (intern) = 10 τ)

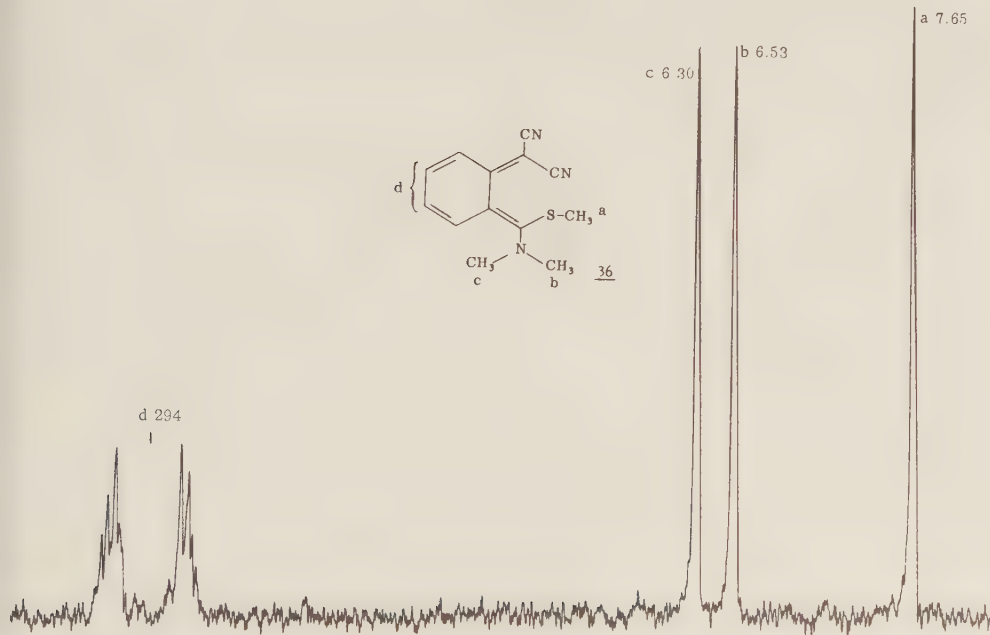


Abb. 11 PMR-Spektrum von **36** bei -60°
(in CDCl_3 , 60 MHz, TMS (intern) = 10 τ)

- k_B = Boltzmann-Konstante
 h = Plancksches Wirkungsquantum
 R = Gaskonstante
 T = Temperatur (absolut)

Nach Einsetzen der Zahlenwerte für k_B , h und R gilt

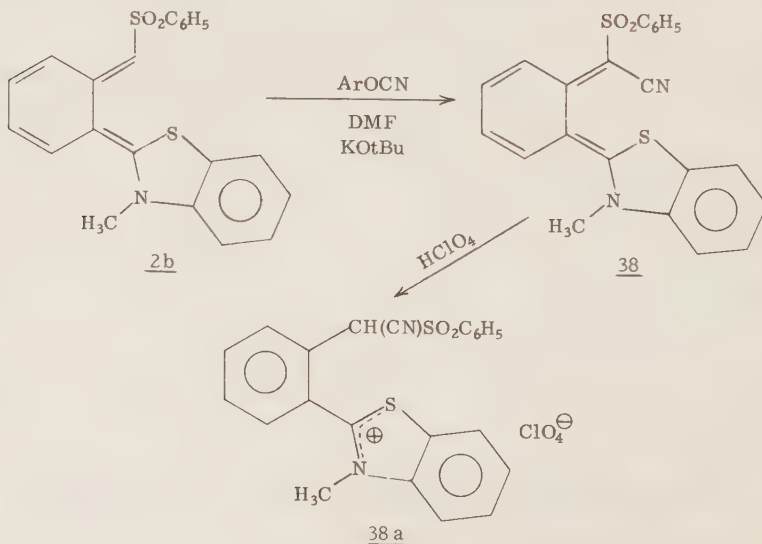
$$\Delta G^\ddagger = 4,57 T \left(10,32 + \log \frac{T}{k} \right)$$

Für das o-Chinodimethan 37 wurde PMR-spektroskopisch in Nitrobenzol eine Koaleszenztemperatur der Bisdimethylamino-Protonensignale von 310°K bestimmt; aus $\Delta\nu = 25 \text{ Hz}$ errechnet sich nach obiger Formel eine freie Aktivierungsenthalpie $\Delta G^\ddagger = 15,5 \pm 1 \text{ kcal/Mol}$ für die Rotationsbarriere.

Das PMR-Spektrum des 7-Amino-7-mercapto-o-chinodimethans 36 (s. Abb. 11) bleibt dagegen im Temperaturbereich zwischen -60° und $+180^\circ$ unverändert.

1.3.2 8-Benzolsulfonyl-8-cyan-o-chinodimethane

Analog zu den im vorangegangenen Kapitel beschriebenen Reaktionen von 8a, 9 und 10 entsteht aus 2b das rote, stabile 38:



Die Schwerlöslichkeit von 38 in allen Lösungsmitteln verbietet die Aufnahme des PMR-Spektrums. Lediglich ein qualitatives UV-Spektrum konnte in Methanol aufgenommen werden ($\lambda_{\max}$ 466 nm (s. Abb. 12). Das IR-Spektrum (KBr) zeigt eine scharfe, intensive Cyanbande bei 2148 cm^{-1} (s. Abb. 13). Diese Befunde sowie die Bildung des farblosen, kristallinen Perchlorats 38 a stützen die Struktur 38.

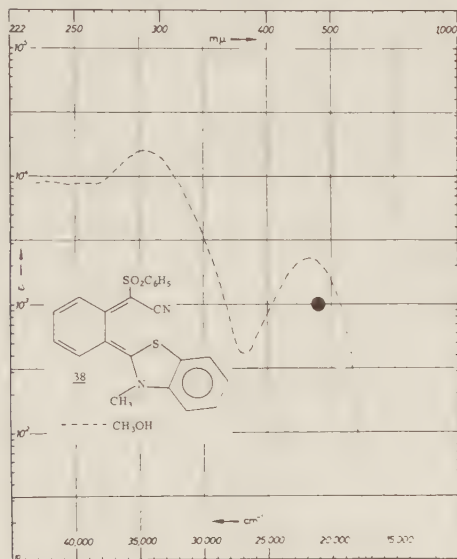


Abb. 12 UV-Spektrum von 38

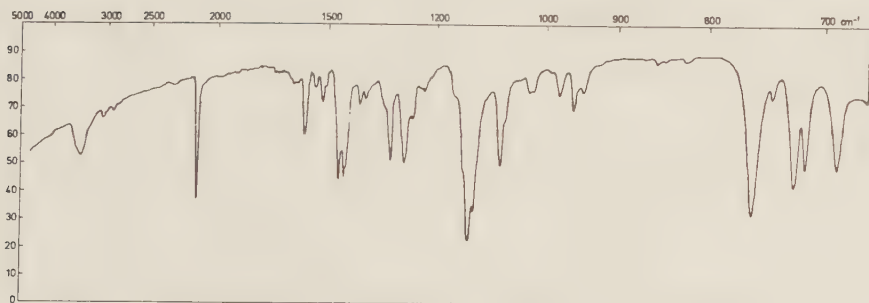


Abb. 13 IR-Spektren von 38 (KBr)

1.3.3 8-Acyl-8-cyan-o-chinodimethane

Die Reaktionen der Cyansäureester ließen vermuten, daß auch andere Elektrophile mit den o-Chinodimethanen 8a, 9 und 10 in ähnlicher Weise reagieren. Diese Annahme konnte bestätigt werden; die Umsetzungen verlaufen allerdings mit geringeren Ausbeuten.

Aroylchloride bilden mit 10 gemäß folgendem Schema die gelben, stabilen o-Chinodimethane 39-44:

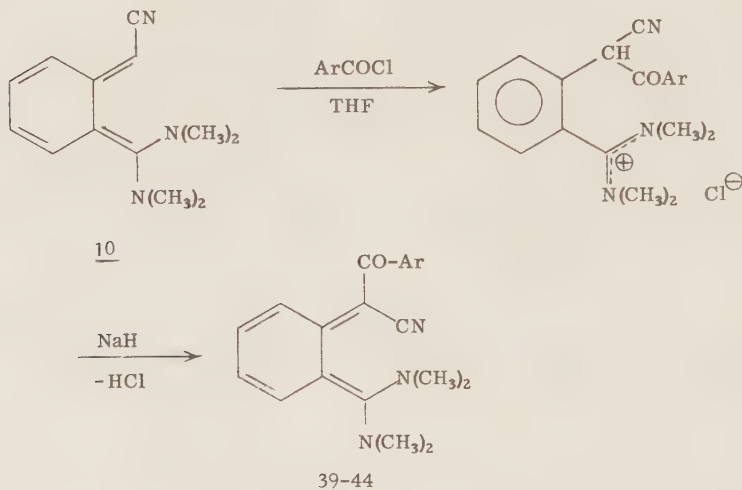
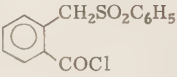
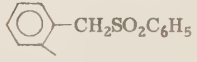


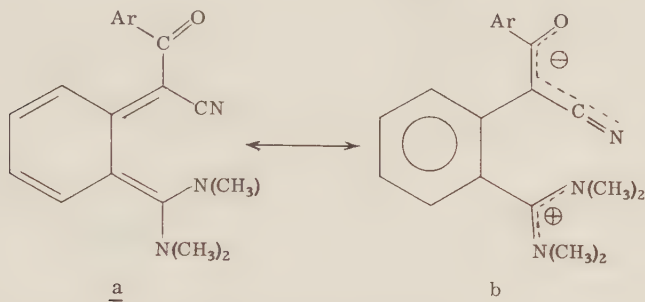
Tabelle 1 Aus 10 und Aroylchloriden synthetisierte o-Chinodimethane

Aroylchlorid	o-Chinodimethane	
	Nr.	Ar =
Benzoylchlorid	<u>39</u>	-C ₆ H ₅
p-Nitrobenzoylchlorid	<u>40</u>	-C ₆ H ₄ (p-NO ₂)
p-Methoxybenzoylchlorid	<u>41</u>	-C ₆ H ₄ (p-OCH ₃)
Mesitylchlorid	<u>42</u>	-C ₆ H ₂ (CH ₃) ₃
	<u>43</u>	
Diphenylacetylchlorid	<u>44</u>	-CH(C ₆ H ₅) ₂

Die physikalischen Daten von 39-44 sind in Tabelle 2 (S.46) zusammengestellt.

Die Absorptionsmaxima im sichtbaren Bereich von 39-44 liegen mit 400-428 nm (in CHCl_3) zwischen denen von 32 und 37 (s. Abb. 14).

Die Carbonylfrequenzen in den IR-Spektren (KBr) sind mit $1606\text{-}1611\text{ cm}^{-1}$ ungewöhnlich niedrig für Ketone (s. Abb. 15), so daß anzunehmen ist, daß die Resonanzstruktur b einen bedeutenden Anteil am Grundzustand hat:



Die scharfen und intensiven Cyanbanden liegen zwischen 2146 und 2167 cm^{-1} .

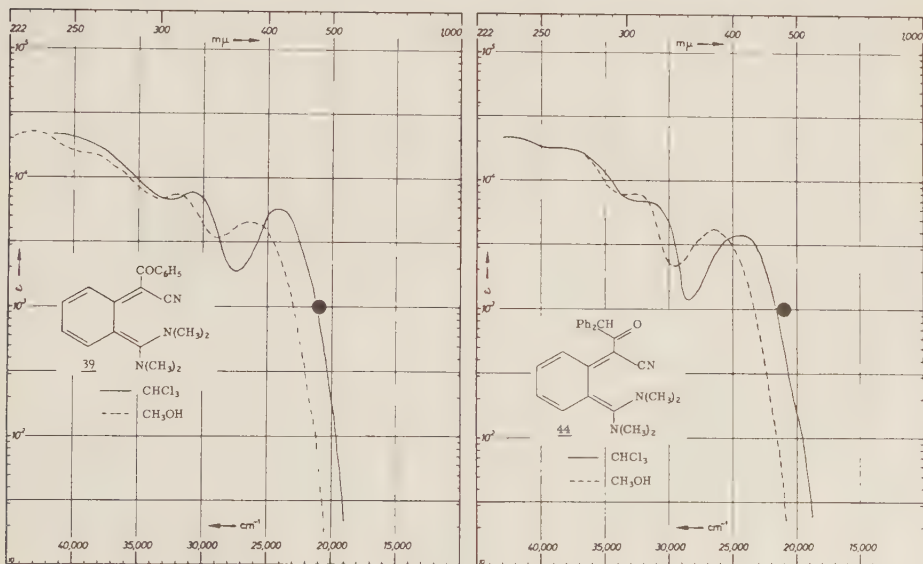


Abb. 14 UV-Spektrum von 39 und 44

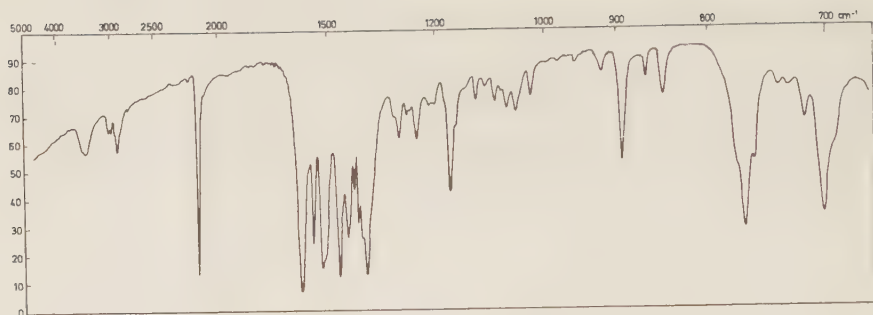
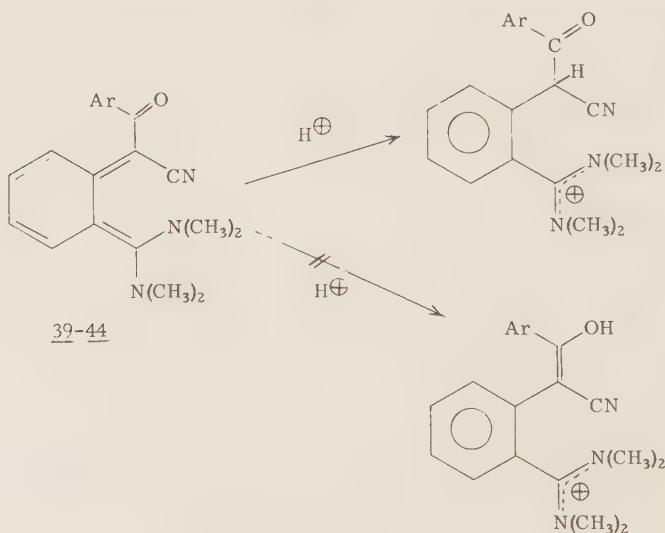


Abb. 15 IR-Spektrum von 39 (KBr)

39-44 bilden farblose, kristalline Perchlorate, die sich jedoch beim Umkristallisieren zersetzen und deshalb keine zuverlässigen Analysenwerte ergeben.

Die IR-Spektren der Perchlorate lassen sich aufnehmen, wenn man zu den Lösungen von 39-44 in CHCl_3 bis zum Verschwinden der gelben Farbe Perchlorsäure gibt. Die farblosen Lösungen zeigen intensitätsschwache Cyanbanden bei $2220-2230\text{ cm}^{-1}$, die Carbonylbanden erscheinen bei $1700-1710\text{ cm}^{-1}$. Diese Befunde beweisen, daß die Protonierung der o-Chinodimethane 39-44 am C und nicht, wie auch denkbar, am O erfolgt:



Die PMR-Spektren von 39-44 in CDCl_3 (s. Abb. 16) zeigen für die Protonen der Bisdimethylaminogruppen bei 20° ein scharfes Signal, sechs Protonen entsprechend. Bei -60° tritt eine geringfügige Aufspaltung (4 Hz) in zwei Signale für jeweils drei Protonen auf. Dies bedeutet, daß die Rotationsbarriere der $\text{C}=\text{C}$ -Bindung in den 7,7-Diamino-8-aryl-8-cyan-o-chinodimethanen niedriger ist als in dem 7,7-Diamino-8,8-dicyan-Derivat 37 (s. Kap. 1.3.1).

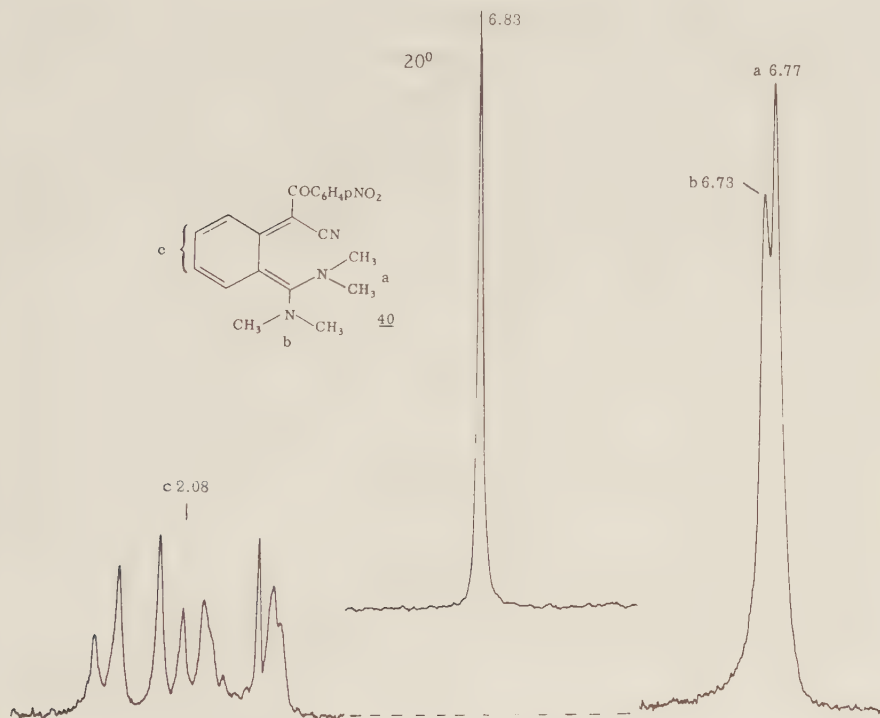
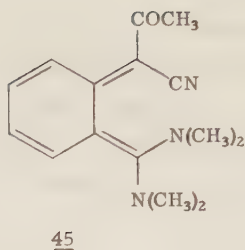
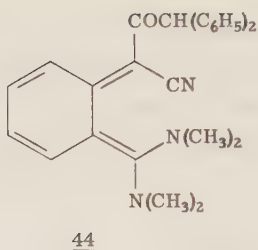


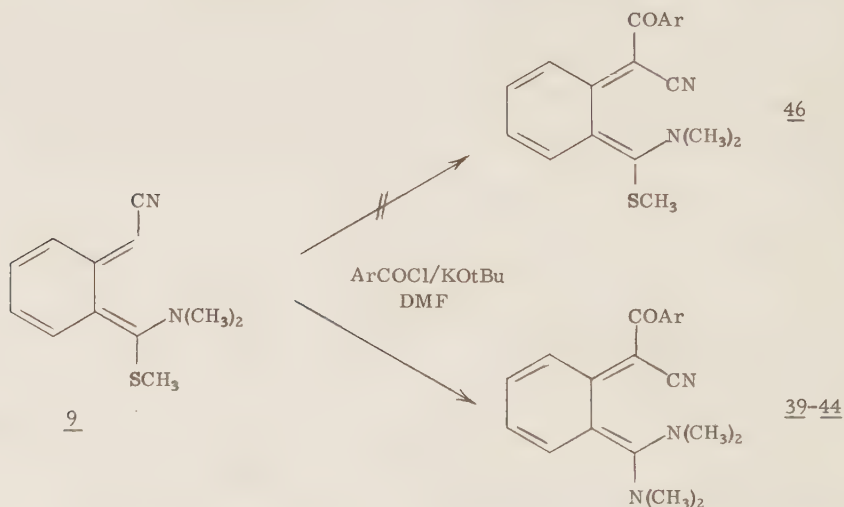
Abb. 16 PMR-Spektrum von 40 bei -60° und $+20^\circ$ (CDCl_3 , 60 MHz, TMS (intern) = 10τ)

Bei der Umsetzung von 10 mit aliphatischen Säurechloriden, z.B. mit Acetylchlorid, können keine o-Chinodimethane isoliert werden; 45 geht unkontrollierbare Folgereaktionen ein.



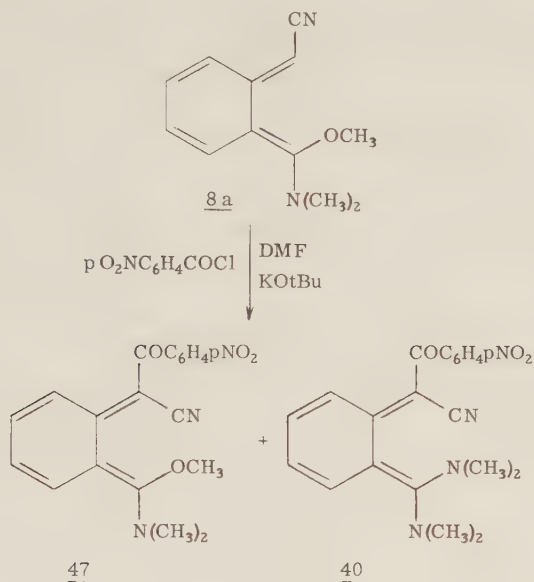
44 bildet eine Ausnahme; die beiden Phenylgruppen verhindern eine Weiterreaktion. 44 ist identisch mit dem aus 10 und Diphenylketen erhaltenen Produkt (s. Kap. 4.1.3). Es ist deutlich instabiler als 39-43; nach Reinigungsversuchen durch Umfällen aus CHCl_3 /Hexan wurden die Analysenwerte ständig schlechter.

Das o-Chinodimethan 9 bildet mit Aroylchloriden ebenfalls 7,7-Bisdimethylamino-8-acyl-8-cyan-o-chinodimethane; in keinem Fall gelang es, 7-Dimethylamino-7-methylmercapto-Derivate 46 zu isolieren:



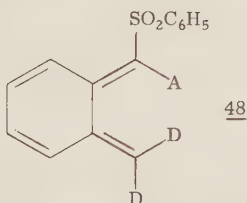
Offenbar bildet sich in einer Nebenreaktion Dimethylamin, das im Verlauf der Umsetzung Methylmercaptan verdrängt. In unpolaren Lösungsmitteln wie THF oder Diglyme, die diese Substitution erschweren sollten, kann aber nicht gearbeitet werden, weil bei der erforderlichen Temperatur die Zersetzung von 9 schneller verläuft als seine Bildung aus dem Jodid 9a.

8a bildet dagegen mit Aroylchloriden sowohl 7,7-Bisdimethylamino- als auch 7-Dimethylamino-7-methoxy-o-chinodimethane:



Methylat als die im Vergleich zu Mercaptid schlechter austretende Gruppe erlaubt hier die Isolierung von 47, wenn auch in geringer Ausbeute.

Die Methode, stabile o-Chinodimethane durch Umsetzung der mit einer Akzeptorgruppe substituierten o-Chinodimethane mit Elektrophilen darzustellen, erfährt eine Einschränkung dadurch, daß es mit Ausnahme von 38 nicht gelingt, o-Chinodimethane des Typs 48 zu synthetisieren.



So reagiert 2b nicht mit Aroylchloriden zu definierten Produkten; auch der umgekehrte Weg, die 8-Cyan- bzw. 8-Benzolsulfonyl-o-chinodimethane 8, 9, 10 und 2b mit Benzol-

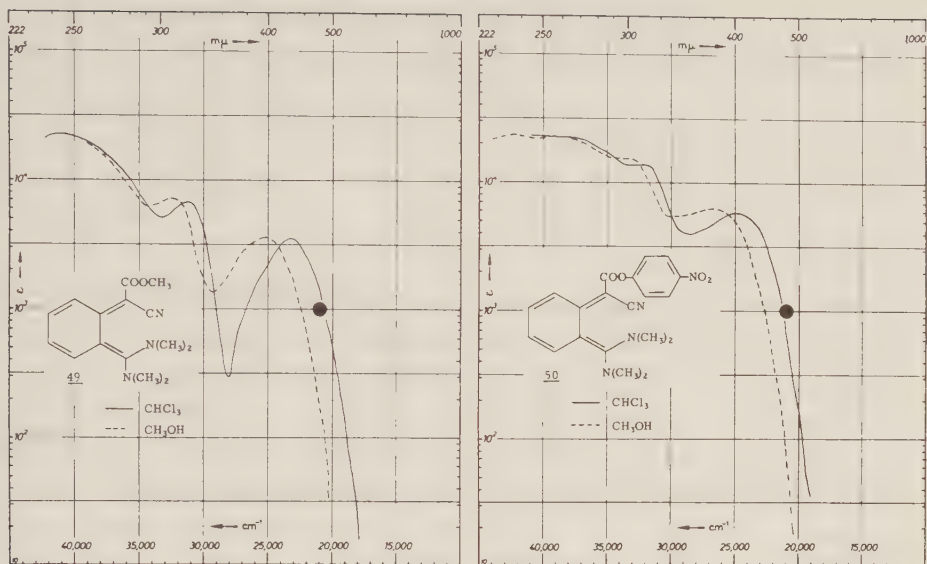


Abb. 17 UV-Spektren von 49 und 50

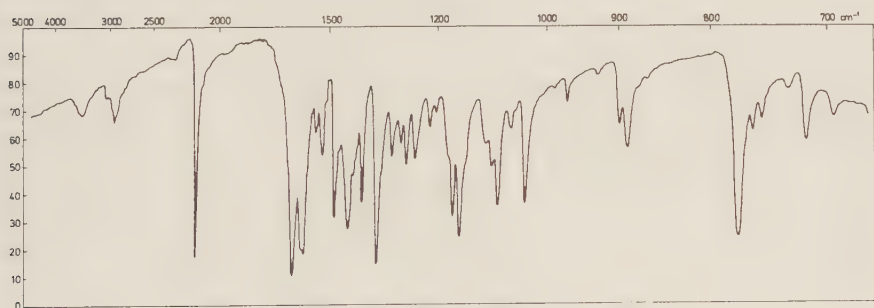
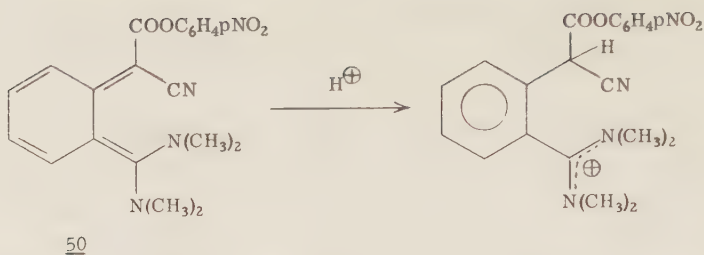


Abb. 18 IR-Spektrum von 49 (KBr)

und eine Carbonylbande bei 1645 cm^{-1} ; nach Zusatz von Perchlorsäure bis zur Entfärbung der CHCl_3 -Lösung erscheint eine intensitätsschwache Cyanbande bei 2210 cm^{-1} und eine Carbonylbande bei 1710 cm^{-1} . Diese Befunde sprechen für eine C-Protonierung von 50, analog zu den 8-Acyl-8-cyan-o-chinodimethanen 39-44:



Die PMR-Spektren von 49 und 50 sind ähnlich dem des 7,7-Diamino-8,8-dicyan-o-chino-dimethans 37 (s. Abb. 19). Bei -60° in $CDCl_3$ erscheinen für die Protonen der Bisdimethylaminogruppe von 49 zwei Signale, jeweils drei Protonen entsprechend. Ihre Koaleszenztemperatur in Nitrobenzol wurde PMR-spektroskopisch zu $323^\circ K$ ermittelt; nach der im Kap. 1.3.1 beschriebenen Methode errechnet sich daraus eine freie Aktivierungsenthalpie bei der Koaleszenztemperatur T_C für die Rotationsbarriere von $\Delta G^\ddagger = 16.0 \pm 1$ kcal/Mol.

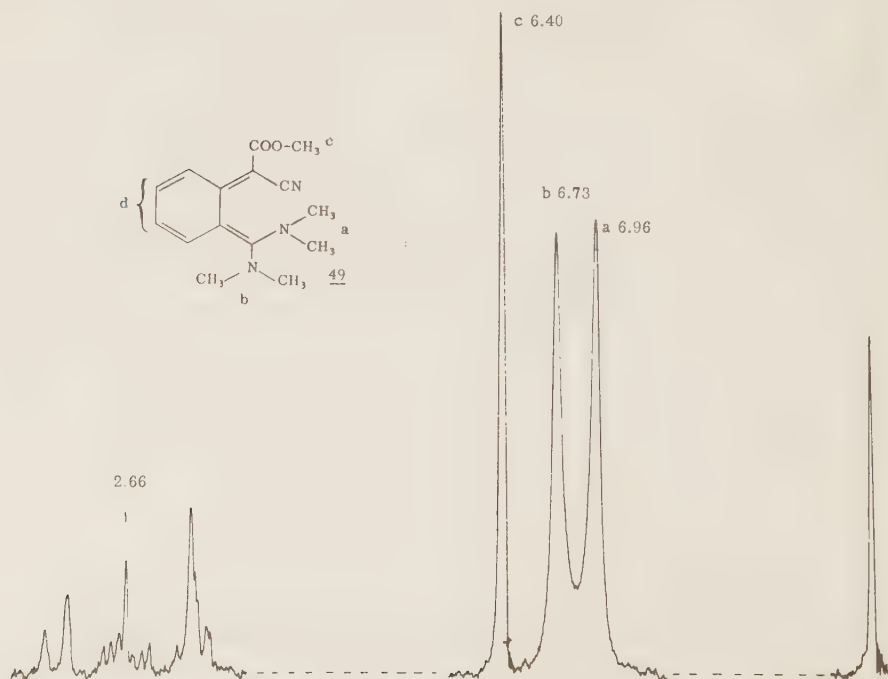
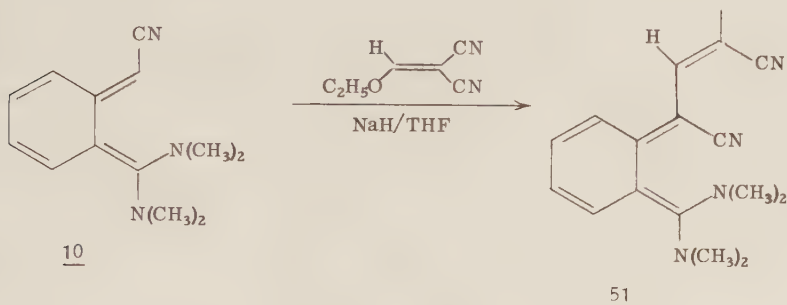


Abb. 19 PMR-Spektrum von 49 bei 20° (in $CDCl_3$, 60 MHz, TMS (intern) = 10τ)

1.3.4 Versuche zur Synthese weiterer stabiler o-Chinodimethane

10 reagiert mit Äthoxymethylenmalodinitril unter Bildung des gelben, stabilen o-Chinodimethans 51.



Wie im Kapitel 4.1.1 dargelegt wird, ist hier als Zwischenstufe ein 1,6-Dipol anzunehmen, der sich durch Äthanolabspaltung stabilisiert.

Im IR-Spektrum (KBr) treten zwei intensive Cyanbanden bei 2190 und 2163 cm^{-1} auf (s. Abb. 20). Die längstwellige Absorptionsbande im Elektronenspektrum liegt im Bereich der bisher beschriebenen o-Chinodimethane: λ_{max} (CHCl_3) 418 nm, λ_{max} (CH_3OH) 390 nm (s. Abb. 21).

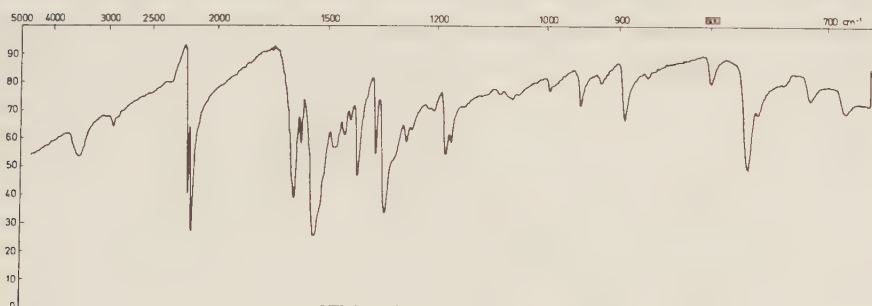


Abb. 20 IR-Spektrum von 51 (KBr)

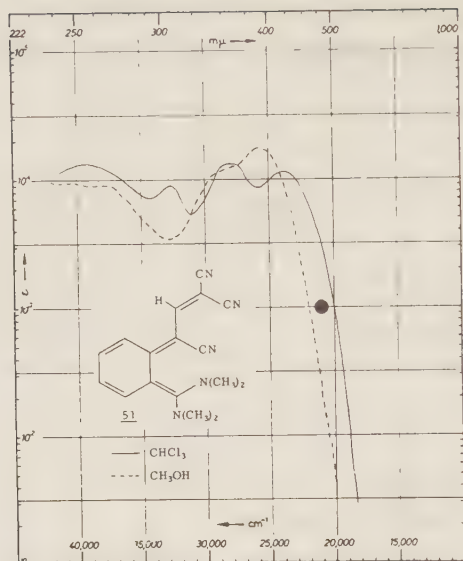
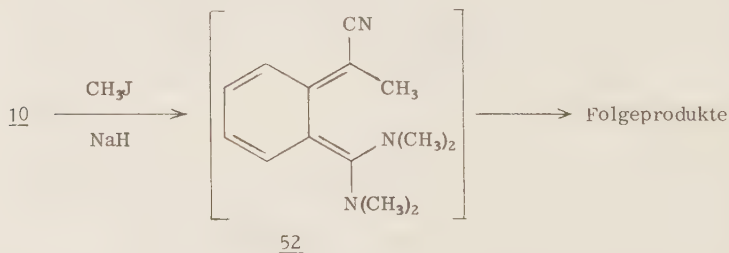


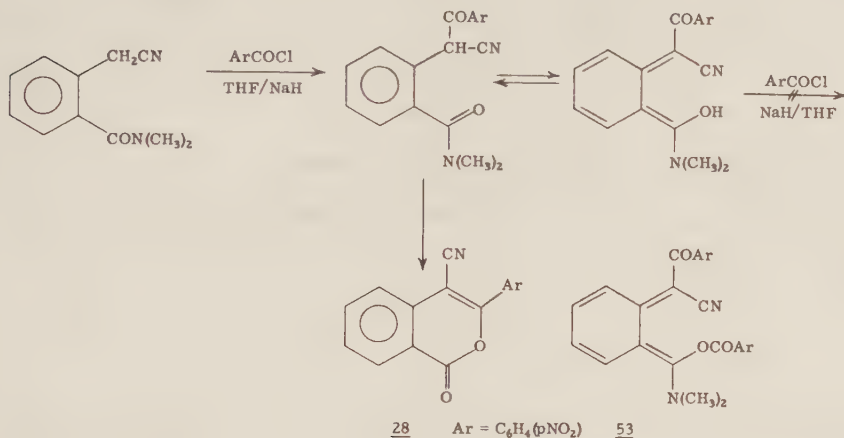
Abb. 21 UV-Spektrum von 51

Tropft man CH_3J zu einer Lösung von 10 in THF in Gegenwart eines Äquivalents NaH , so entwickelt sich lebhaft Wasserstoff; die Lösung nimmt eine gelbe Färbung an, die jedoch rasch nach Gelbbraun umschlägt. Das vermutlich gebildete o-Chinodimethan 52 ist jedoch so instabil, daß es sich nicht isolieren läßt.



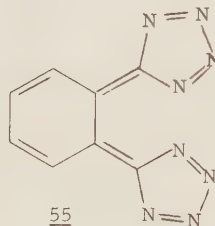
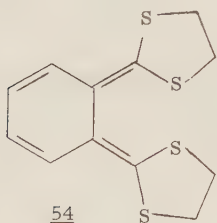
Die Zersetzungsprodukte von 52 konnten nicht abgetrennt werden. Ein weiterer Versuch mit Monochlordimethyläther verlief ebenso erfolglos.

Weiterhin wurde versucht, in einer "Eintopf"-Reaktion aus dem Amid 6 mit überschüssigem p-Nitrobenzoylchlorid stabile o-Chinodimethane des Typs 53 zu synthetisieren:



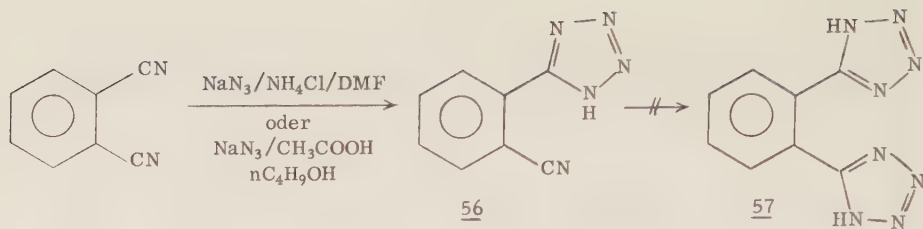
Als Reaktionsprodukt wurde jedoch nur das im Kapitel 3.3 beschriebene Isocoumarin 28 erhalten.

R. WEISS (Lit. 3) beschrieb das in Lösung stabile, blauviolette o-Chinodimethan 54. Es unterscheidet sich von den bisher behandelten o-Chinodimethanen dadurch, daß alle Endgruppen dem gleichen Substituententyp angehören. Um zu prüfen, ob sich Verbindungen dieser Art synthetisieren lassen, wurde versucht, die Verbindung 55 herzustellen.



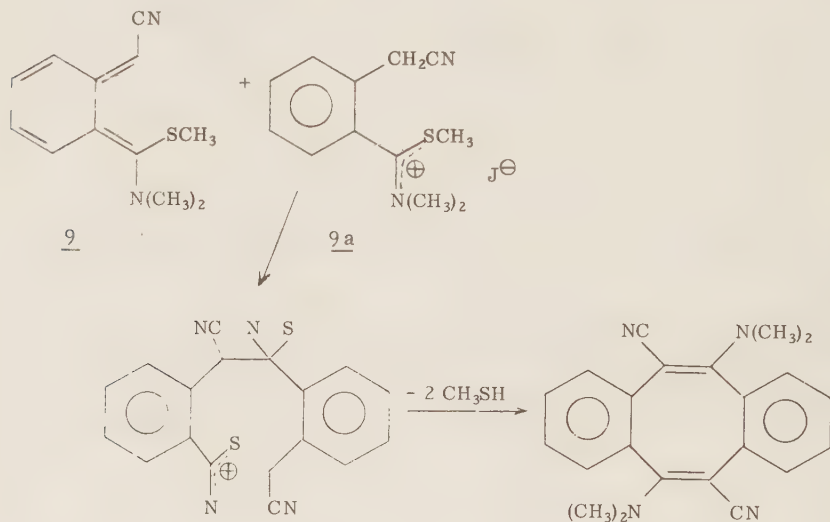
Es gelang nicht, die hierzu benötigte Verbindung 57 aus Phthalodinitril zu erhalten.

Die sterische Hinderung der Nitrilgruppe in 56 verhindert die Weiterreaktion zu 57:

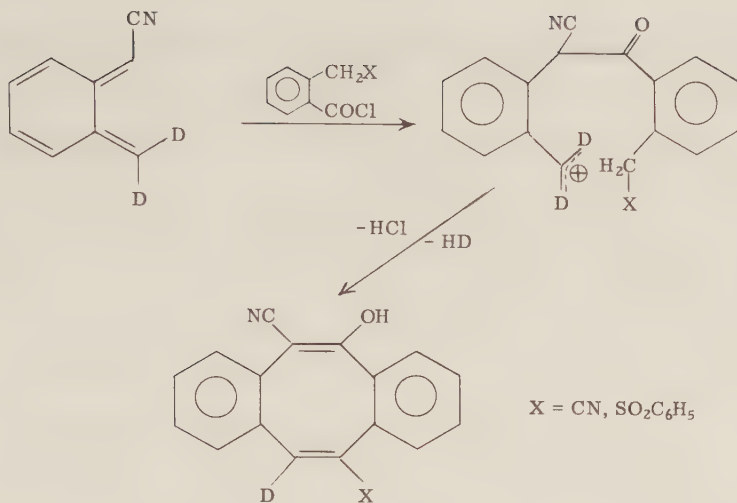


1.3.5 Versuche zur Synthese "dimerer" o-Chinodimethane

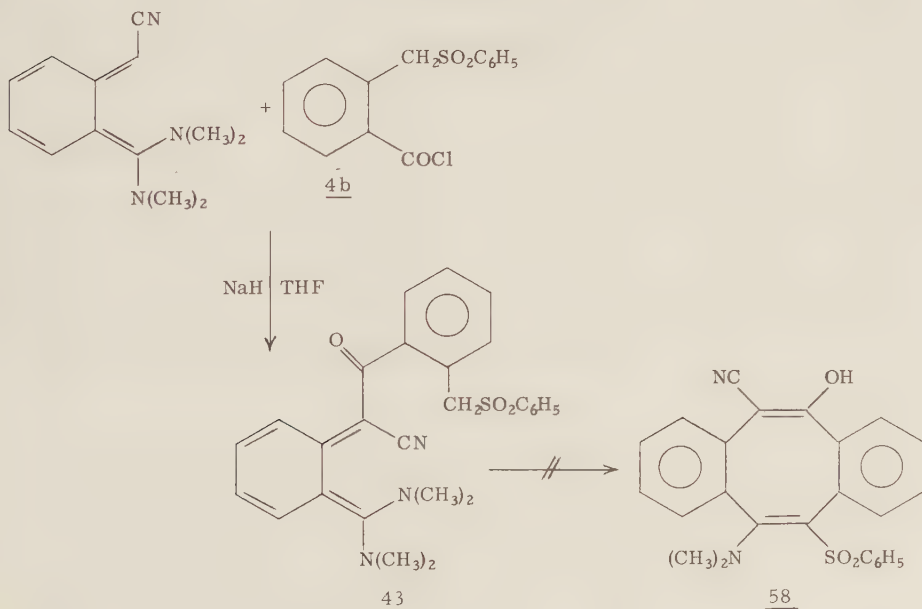
Wie H. SCHÄFER (Lit. 34) zeigen konnte, erfolgt die "Dimerisierung" von 9 durch dessen Reaktion mit seiner Vorstufe 9a:



Es wurde daher versucht, durch Umsetzung von 9 oder 10 mit geeignet substituierten Säurechloriden weitere Dibenzocyclooctatetraen-Derivate zu synthetisieren.



Ein definiertes Reaktionsprodukt entstand jedoch nur bei der Reaktion von 10 mit dem Säurechlorid 4b (X = SO₂C₆H₅). Das o-Chinodimethan 43 reagiert mit einem Überschuß von NaH nicht zu 58 weiter.



Reaktionen von o-Cyanmethylbenzoylchlorid mit 9 in DMF oder 10 in THF führten zu nicht trennbaren, öligen Produkten, ebenso die Reaktion von 4a mit 10 in DMF.

Tabelle 2 Physikalische Daten der synthetisierten o-Chinodimethane

Nr.	Schmp. (°C)	UV (nm)		IR (cm ⁻¹)	
		$\lambda_{\max} / \lg \varepsilon$ CHCl ₃	$\lambda_{\max} / \lg \varepsilon$ CH ₃ OH	$\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$	$\nu_{\text{C}=\text{O}}$
2b	L ¹⁾	590 ²⁾	-	-	-
8a	L ¹⁾	-	-	-	-
8b	L ¹⁾	-	-	-	-
9	L ¹⁾	570 ²⁾	-	-	-
10	L ¹⁾	548 ³⁾	-	-	-
29	224-231	442,0/3,18 ⁴⁾	422,0/3,45	2182	1628
32	132	373,0/4,07	371,0/4,11	2191	-
33	191	362,5/4,13 ⁴⁾	360,0/4,11	2203	-
34	266	427,0/4,10 ⁴⁾	402,0/4,04	2199	-
35	165	440,0/3,08	422,0/3,20	2187	1676
36	148	517,5/3,31	457,5/3,14	2170/2130	-
37	169	440,0/3,61	407,5/3,44	2169/2129	-
38	274	-	466,0 ⁵⁾	2148	-
39	264	412,0/3,62	380,0/3,67	2153	1610
40	259	428,0/3,75	395,0/3,77	2155	1609
41	223	419,0/3,65	381,0/3,72	2157	1610
42	247	400,0/3,69	367,0/3,64	2167	1611
43	232	406,0/3,74	373,0/3,67	2163	1606
44	204-205	410,0/3,58	377,0/3,62	2146	1609
47	176	361,0/4,10	355,0/3,98	2211	1609
49	179	426,0/3,53	393,0/3,55	2161	1639
50	212	400,0/3,67	371,0/3,79	2165	1647
51	247-248	418,0/4,07	390,0/4,26	2190/2163	-

¹⁾ Nur in Lösung stabil

⁴⁾ CH₂Cl₂

²⁾ DMF; qualitativ

⁵⁾ qualitativ

³⁾ THF, qualitativ

2. MO-Berechnungen push-pull-substituierter o-Chinodimethane

2.1 Rechenmethoden und Parameterwahl

2.1.1 HMO-Methode

Bei HMO-Rechnungen wird der Einfluß von Heteroatomen X auf π -Elektronensysteme durch zwei innerhalb gewisser Grenzen frei wählbare Parameter h_X und k_{CX} berücksichtigt (Lit. 35):

Coulombintegral des aromatischen sp^2 -C: $\alpha_C = \alpha_O$

Coulombintegral des Heteroatoms X: $\alpha_X = \alpha_O + h_X \beta_O$

Resonanzintegral der aromatischen C=C-Bindung: $\beta_{CC} = \beta_O$

Resonanzintegral der C=X-Bindung: $\beta_{CX} = k_{CX} \beta_O$

Für die Parameter h_X und k_{CX} wurden in der Literatur beschriebene Standardwerte verwendet (s. Tabelle 3). Allgemein gilt, daß h_X mit steigender Elektronegativität von X zunimmt, ebenso wenn X mehr als ein Elektron zum π -Elektronensystem beisteuert.

Für die Wahl der C-S-Parameter bestehen mehrere Möglichkeiten (Lit. 60,61). In dieser Arbeit wurde ein von H.U. WAGNER (Lit. 36) entwickeltes Modell zur Beschreibung des Schwefelatoms verwendet. Dieses wird durch drei Orbitale dargestellt, wobei eines dem p_z - und zwei den d_{xy} - bzw. d_{yz} -Orbitalen entsprechen sollen.

2.1.2 ω -Technik

Das einfache HMO-Modell vernachlässigt neben σ - π -Wechselwirkungen und Überlappungsintegralen zwischen benachbarten Zentren auch Elektronenabstoßungsterme.

Letztere können jedoch berücksichtigt werden, wenn man nach Vorschlägen von G.W. WHELAND (Lit. 40) und A. STREITWIESER (Lit. 41) die Coulombintegrale einzelner C-Atome μ in Abhängigkeit von ihren π -Elektronendichten ändert:

$$\alpha_\mu = \alpha_O + \omega \beta_O \cdot (1 - q_\mu)$$

Der Proportionalitätsfaktor ω , der dieser Rechenmethode ihren Namen gegeben hat, wurde empirisch zu 1.4 (Lit. 42) bestimmt. P. NOUNOU (Lit. 43) erreichte eine weitere Verfeinerung der ω -Methode durch Einführung einer Gleichung, die auf H.C. LONGUET-HIGGINS (Lit. 43 a) zurückgeht. Sie berücksichtigt die Abhängigkeit des Resonanzintegrals $\beta_{\mu\nu}$ von der Bindungsordnung $p_{\mu\nu}$:

$$\beta_{\mu\nu} = \beta_0 \exp [2.8(0.18 p_{\mu\nu} - 0.12)]$$

Die ω -Rechnungen an push-pull-substituierten Chinodimethanen erfolgen derart, daß die Neuverteilungen der Ladungen nach Einführung der modifizierten Werte für α_μ und $\beta_{\mu\nu}$ durch sukzessive Iterationen bestimmt werden, bis α_μ und $\beta_{\mu\nu}$ "self-consistent" sind.

Die ω -Ergebnisse werden mit denen der HMO-Rechnung verglichen; in einigen Fällen ergeben sich erhebliche Abweichungen.

Tabelle 3 Verwendete Parameter für HMO- und ω -Rechnungen

Y-X	h_X	k_{YX}	Lit.
C-O	2.0	0.8	37
C=O	1.0	1.0	37
C-N	1.5	0.8	37
C $\equiv$ N	0.5	1.4	38
C-C $\equiv$ N		1.0	
C-S			36
p_z	0.7	0.5	
d_{xy}	-0.7	0.5	
d_{yz}	-0.7	0.5	
C-NO ₂			39
C-N	0.8	0.8	
N-O	1.2	1.2	

2.2 Allgemeine Störungsrechnungen von push-pull-substituierten o-Chinodimethanen

Für die in Abb. 22 wiedergegebenen Chinodimethane wurden die Einflüsse von Donor-substituenten -X und Akzeptorsubstituenten -C=Y auf das π -System des o- und p-Xylylens (Typ I) nach der HMO- und der ω -Methode berechnet ($h_X = 1.0$; $k_{CX} = 1.0$).

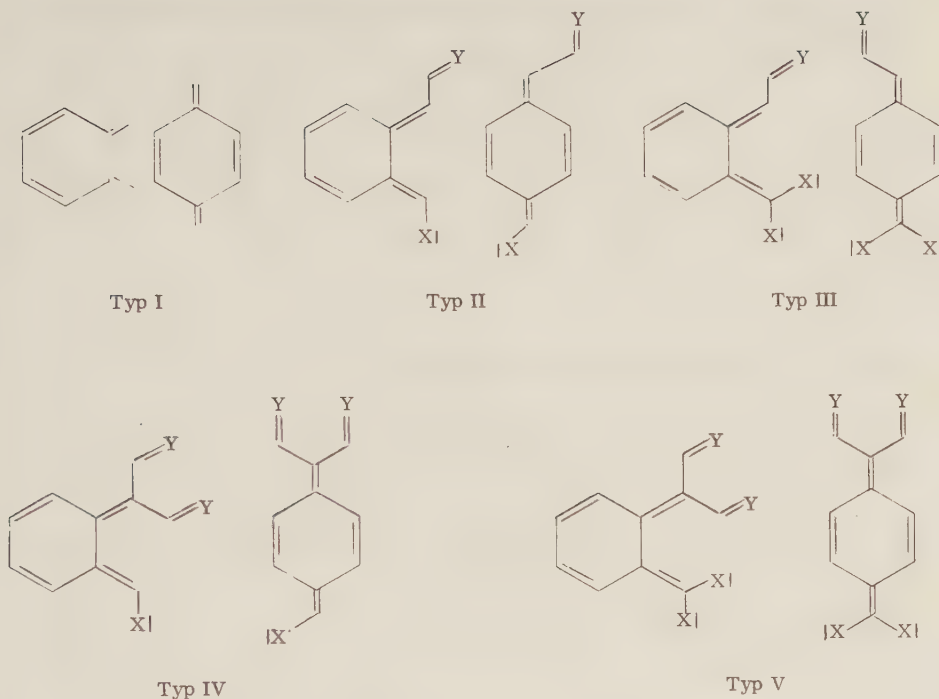


Abb. 22 Berechnete Chinodimethane

Die berechneten Übergangsenergien sind in Tabelle 4 zusammengefaßt. Die HMO-Werte isomerer Chinodimethane weichen geringfügig voneinander ab, die ω -Rechnung liefert gleiche Übergangsenergien.

Tabelle 4 Berechnete Übergangsenergien in β für o- und p-Chinodimethane

	Typ I		Typ II		Typ III		Typ IV		Typ V	
	HMO	ω	HMO	ω	HMO	ω	HMO	ω	HMO	ω
o	0.59	0.85	0.77	0.56	0.93	0.57	0.88	0.52	1.074	0.61
p	0.59	0.89	0.78	0.56	0.94	0.57	0.90	0.52	1.068	0.61

Interessant sind die π -Bindungsordnungen der Bindungen 1-7, 1-6 und 6-8 in den berechneten o-Chinodimethanen (s. Tab. 5). Bei den Verbindungen vom Typ V sind sie für 1-7 und 6-8 am kleinsten, für 1-6 am größten; ein Hinweis, daß in V die polare

Grenzstruktur b am Grundzustand stärker beteiligt ist als bei den Verbindungen I-IV.

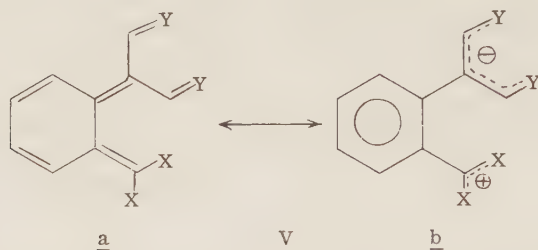


Tabelle 5 Berechnete "allgemeine Bindungsordnungen" $P_{\mu\nu}$ für o-Chinodimethane

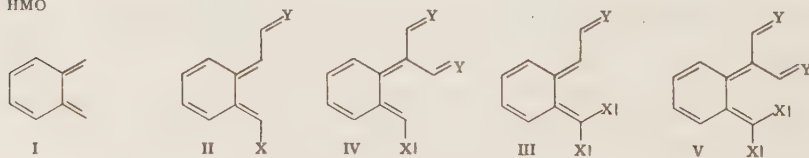
Typ	P_{17}		P_{16}		P_{68}		$P_{C=Y}$	
	HMO	ω	HMO	ω	HMO	ω	HMO	ω
I	0,78	0,85	0,39	0,33	0,78	0,85	-	-
II	0,50	0,68	0,51	0,44	0,51	0,66	0,57	0,78
III	0,41	0,53	0,54	0,49	0,48	0,59	0,55	0,72
IV	0,48	0,62	0,54	0,48	0,42	0,55	0,68	0,82
V	0,40	0,46	0,56	0,54	0,41	0,47	0,67	0,79

2.2.1 Vergleich zwischen HMO- und ω -Ergebnissen

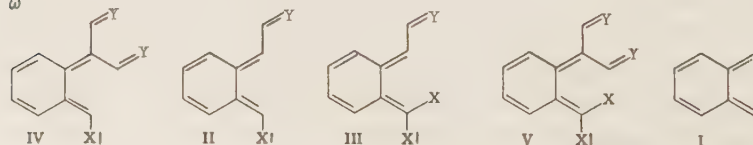
In Schema 3 sind die nach HMO- und ω -Methode berechneten Chinodimethane in der Reihenfolge steigender Übergangsenergien wiedergegeben (das Schema enthält nur o-Chinodimethane, für die p-Isomeren ergibt sich die gleiche Reihenfolge).

Schema 3

HMO

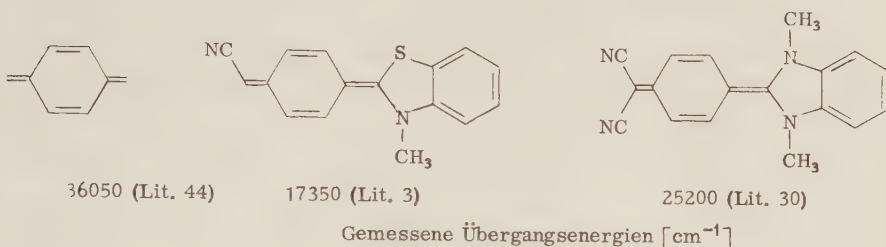


ω



steigende
Übergangs-
energie

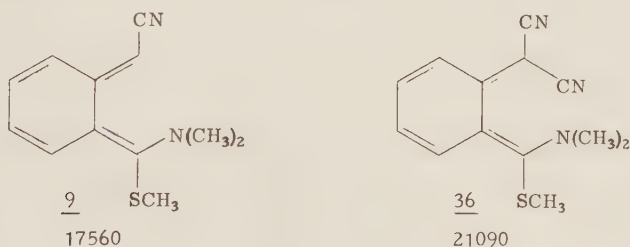
Die HMO-Rechnung sagt für o- und p-Xylylen die kleinsten Übergangsenergien voraus. Dies steht im Widerspruch zu experimentellen Ergebnissen in der p-Reihe. p-Xylylen ist farblos, alle bekannten push-pull-p-Chinodimethane sind farbig:



Da sich die gemessenen Übergangsenergien isomerer Chinodimethane nicht wesentlich voneinander unterscheiden (s. Tab. 6), sollte für das nicht bekannte o-Xylylen eine längstwellige Absorptionsbande von ca. 35000 cm^{-1} zu erwarten sein.

Dagegen liefert die ω -Methode Übergangsenergien, die mit den experimentellen Befunden besser übereinstimmen.

Beide Rechenmethoden bestätigen die experimentell nachgewiesene hypsochrome Verschiebung der längstwelligen Absorptionsbanden beim Übergang von o-Chinodimethanen des Typs III zu denen des Typs V, z.B.:



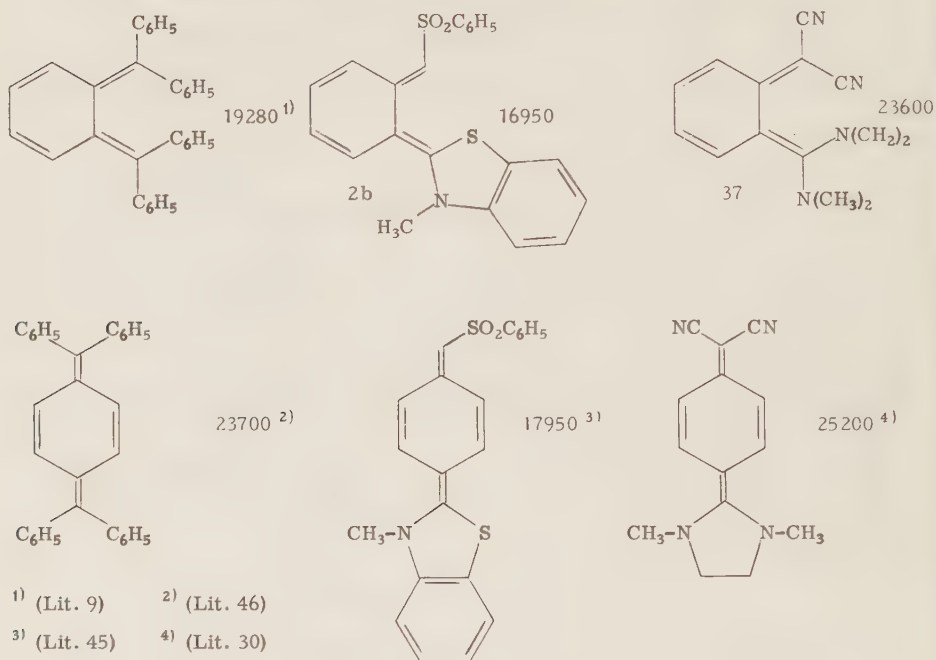
Gemessene Übergangsenergien [cm^{-1}] in DMF

2.2.2 Vergleich berechneter und experimenteller Ergebnisse

Die HMO-Rechnungen bestätigen die bereits früher (Lit. 45) beobachteten bathochromen Verschiebungen der längstwelligen Absorptionsbanden beim Übergang von p- zu o-Chinodimethanen. Die ω -Rechnungen ergeben gleiche Übergangsenergien, die des o- und des p-Xylylens ausgenommen (s. Tab. 4).

Zur Illustration sind in Tabelle 6 die gemessenen Übergangsenergien einiger Isomerenpaare wiedergegeben:

Tabelle 6 Gemessene Übergangsenergien [cm^{-1}] von Chinodimethanen



Die Farbe der o-Chinodimethane vom Typ V ist durch einen inneren Charge-Transfer zu erklären; der Übergang vom HOMO zum LUMO ist mit einem Wechsel der Ladungsverteilung an den Zentren 7 und 8 verbunden (s. Abb. 23).

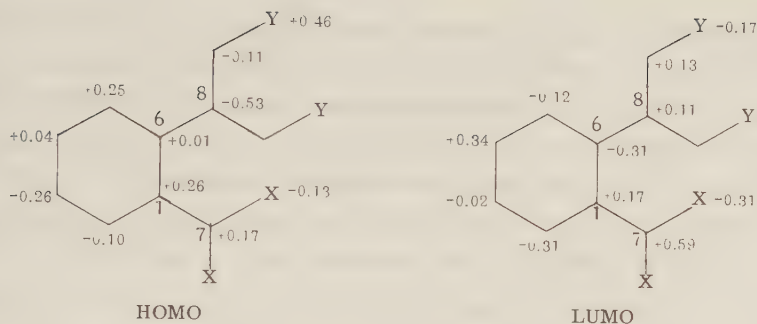
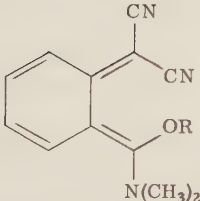


Abb. 23 Koeffizienten $c_{\mu i}$ der Grenzorbitale (ω -Ergebnisse) eines o-Chinodimethans vom Typ V

Variation der Donorgruppen

Wie der Abb. 23 zu entnehmen ist, sollte die Substitution des H-Atoms in der Verbindung 29 durch eine Gruppe mit positivem, induktivem Effekt (Elektronendonator) den ersten angeregten Zustand stärker destabilisieren als den Grundzustand, die längstwellige Absorptionsbande sollte also hypsochrom verschoben werden.

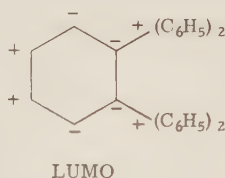
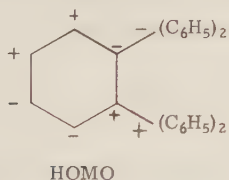
Tabelle 7 Gemessene Übergangsenergien von 7-Amino-7-oxy-o-chinodimethanen

	Gemessene Übergangsenergie CHCl_3 cm^{-1}
	
<u>29</u> : R = H	22620
<u>32</u> : R = CH_3	26910
<u>35</u> : R = COC_6H_5	22700

Dieser Effekt wird tatsächlich beobachtet (s. Tab. 7). Allerdings entspricht die gemessene längstwellige Bande von 32 keinem inneren Charge-Transfer. Dieser erscheint in den anderen synthetisierten 7-Amino-7-oxy-o-chinodimethanen 29, 33-35 und 47 (s. Abb. 1 und 6) als intensitätsschwache Vorbande oder Schulter zwischen 425 und 442 nm

Wie aus Abb. 24 hervorgeht, hat die partielle Bindungsordnung p'_{17} im HOMO einen kleineren positiven Betrag als im LUMO. Eine Verdrehung der 1-7-Bindung destabilisiert demnach das LUMO stärker als das HOMO; das bedeutet eine größere Übergangsenergie im Vergleich zum ebenen System und eine hypsochrome Verschiebung der längstwelligsten Absorptionsbande des o-Chinodimethans. Andererseits hat die partielle Bindungsordnung p'_{79} im HOMO einen kleineren negativen Betrag als im LUMO, eine Verdrehung der 7-9-Bindung stabilisiert das LUMO stärker als das HOMO und bewirkt eine bathochrome Verschiebung der längstwelligsten Absorptionsbande.

Damit verhalten sich die hier beschriebenen o-Chinodimethane des Typs V anders als das von G. QUINCKERT (Lit. 9) untersuchte Tetraphenyl-o-chinodimethan, bei dem eine Verdrehung der 1-2-Bindung zu einer bathochromen Verschiebung der längstwelligsten Absorptionsbande führt. Das LUMO dieser Verbindung hat eine Knotenebene in der 1-2-Bindung, das HOMO nicht, damit bewirkt eine Verdrehung dieser Bindung eine stärkere Energiezunahme beim HOMO als beim LUMO:



Im Einklang hiermit steht die Beobachtung, daß die bathochrome Verschiebung der längstwelligsten Absorptionsbanden beim Übergang vom Tetraphenyl-p-chinodimethan zum o-Isomeren wesentlich größer ist als bei o-Chinodimethanen des Typs V (s. Tab. 6). In den o-Isomeren sind die Substituenten mit Sicherheit stärker aus der Ringebene herausgedreht als in den p-Verbindungen.

Im Rahmen der "Frontier electron theory" definierte K. FUKUI (Lit. 47) einen Reaktivitätsparameter S'_μ proportional zur Elektronendichte $c_{\mu i}$ und umgekehrt proportional zum HMO-Koeffizienten m_i des HOMO eines Atoms μ :

$$S'_\mu = \frac{c_{\mu i} \cdot n_i}{m_i} \quad \begin{array}{l} n_i = \text{Zahl der Elektronen im HOMO} \\ i = \text{Laufzahl des HOMO} \end{array}$$

Die Superdelokalisierbarkeit S_μ berücksichtigt auch die energetisch tieferliegenden Orbitale (Lit. 48):

$$S_{\mu} = \sum_{i=1}^m \frac{c_{\mu i}^2 \cdot n_i}{m_i}$$

Mit Hilfe von S_{μ} lassen sich Voraussagen machen, an welchen Positionen eines π -Systems ein Elektrophil bevorzugt angreift.

H.U. WAGNER (Lit. 49) entwickelte dieses Modell weiter unter Berücksichtigung der Tatsache, daß es harte und weiche Elektrophile gibt (Lit. 50):

$$S_{\mu} = \sum_{i=1}^m \frac{c_{\mu i}^2 \cdot n_i}{m_i - (m_{\text{HOMO}} - \delta)} \quad \delta = \text{Elektrophilieparameter eines Reagens}$$

Dabei bedeuten steigende Werte für δ zunehmende Härte eines Elektrophils.

Sowohl HMO- als auch ω -Rechnung ergeben, daß weiche Elektrophile o-Chinodimethane des Typs V bevorzugt in 8-, härtere dagegen in 9-Stellung angreifen sollten. In Tab. 8 sind die mit verschiedenen δ -Werten berechneten Superdelokalisierbarkeiten S_{μ} zusammengefaßt.

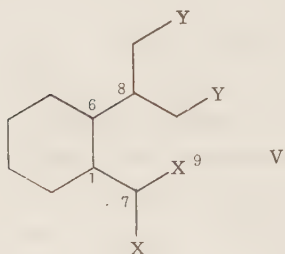
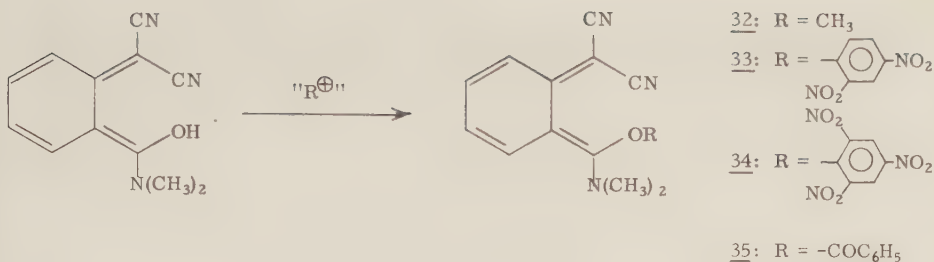


Tabelle 8
Superdelokalisierbarkeiten S_{μ} eines o-Chinodimethans des Typs V
(HMO- und ω -Rechnungen)

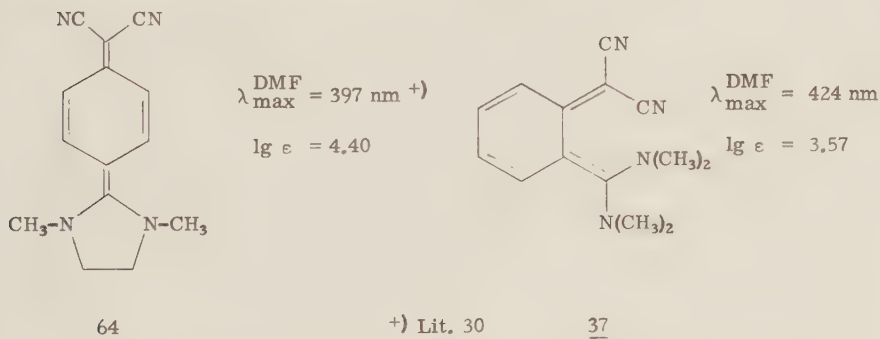
μ	$\delta = 0.1$		$\delta = 0.2$		$\delta = 0.4$		$\delta = 0.8$		$\delta = 1.6$		$\delta = 3.2$	
	HMO	ω	HMO	ω	HMO	ω	HMO	ω	HMO	ω	HMO	ω
8	5.35	5.96	2.87	3.12	1.60	1.68	0.92	0.93	0.53	0.52	0.30	0.29
9	2.39	1.53	1.99	1.27	1.55	1.05	1.11	0.82	0.71	0.59	0.42	0.38

Tatsächlich reagiert 29 mit Elektrophilen wie Diazomethan, 2,4-Dinitrofluorbenzol, 2,4,6-Trinitrochlorbenzol und Benzoylchlorid ausschließlich in 9-Stellung (s. Kap. 1.3.1):



2.3 Berechnung einiger spezieller o-Chinodimethane

Wie bereits im Kapitel 2.2.2 erwähnt, ist bei push-pull-o-Chinodimethanen der Übergang von p- zu o-Isomeren mit einer bathochromen Verschiebung der längstwelligsten Absorptionsbande verbunden (s. Tab. 6). Gleichzeitig nimmt jedoch die Intensität der längstwelligsten Absorptionsbande ab, z.B.:



Zur theoretischen Diskussion von Bandenintensitäten wird die Oszillatorenstärke f eines Elektronenübergangs herangezogen, die sich näherungsweise aus der Form der gemessenen längstwelligsten Absorptionsbande errechnen läßt (Lit. 51):

$$f = 4.32 \cdot 10^{-9} \cdot \epsilon_{\text{max}} \cdot \Delta\nu_{1/2}$$

ϵ_{max} = Extinktionskoeffizient im Bandenmaximum
 $\Delta\nu_{1/2}$ = Halbwertsbreite der längstwelligsten Absorptionsbande

Die Berechnung von f für Chinodimethane nach dieser Methode ist jedoch problematisch, weil die längstwelligsten Absorptionsbanden dieser Verbindungen meist von

kürzerwelligen Banden überlagert sind, so daß die Halbwertsbreiten $\Delta\nu_{1/2}$ nur ungenau ermittelt werden können.

Die Oszillatorstärke f eines Elektronenübergangs kann jedoch näherungsweise auch aus MO-Daten errechnet werden (Lit. 52):

$$f = 1.085 \cdot 10^{-5} \cdot \tilde{\nu} \cdot D$$

$$D = \sqrt{\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2}$$

$$\mu_x = \sqrt{2} \sum_{\nu} c_{\text{HOMO}} \cdot c_{\text{LUMO}} \cdot x_{\nu}$$

(Die Werte für μ_y und μ_z errechnen sich entsprechend aus den y- und z-Koordinaten)

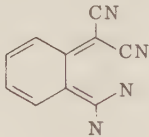
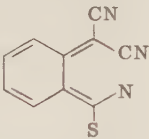
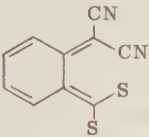
Es bedeuten:

$$\begin{aligned} \tilde{\nu} &= \text{Wellenzahl der längstwelligen Absorptionsbande} \\ D &= \text{Dipolstärke} \\ \mu_x &= \text{Übergangsmoment in der x-Richtung} \\ c_{\text{HOMO}\nu} &= \text{HMO-Koeffizient des HOMO am Zentrum } \nu \\ c_{\text{LUMO}\nu} &= \text{ " " " LUMO " " } \nu \end{aligned}$$

Eine HMO-Rechnung ergab die zur Ermittlung von f benötigten Werte für $c_{\text{HOMO}\nu}$ und $c_{\text{LUMO}\nu}$ der Chinodimethane 64 und 37. Anhand dieser Näherungsformeln errechnet sich für das p-Chinodimethan 64 bei idealisierten Koordinaten eine Dipolstärke $D = 2.42$ bzw. eine Oszillatorstärke $F = 0.66$, die entsprechenden Daten für das o-Chinodimethan 37 sind $D = 0.43$ bzw. $f = 0.11$. Der große Unterschied zwischen den längstwelligen Absorptionsintensitäten von o- und p-Chinodimethanen wird also auch von dem verwendeten HMO-Modell wiedergegeben.

Bei Ersatz von Stickstoff durch Schwefel im Donorsystem von push-pull-Chinodimethanen (Lit. 30) fällt die damit verbundene starke bathochrome Verschiebung der längstwelligen Absorptionsbanden auf. Eine unter Anwendung des eingangs erwähnten Schwefelmodells durchgeführte HMO-Rechnung gibt diesen Trend richtig wieder (s. Tab. 9). Für ein noch nicht synthetisiertes 7,7-Dimercapto-8,8-dicyan-o-chinodimethan wird die längstwellige Absorptionsbande in dieser Reihe vorhergesagt.

Tabelle 9 Berechnete und gemessene Übergangsenergien von 7,7-Dimethyl-amino-, 7-Amino-7-mercapto- und 7,7-Dimercapto-8,8-dicyan-o-chinodimethanen

Nr.		Übergangsenergien	
		berechnet (HMO) β	gemessen (CHCl ₃) cm ⁻¹
<u>37</u>		0.68	22720
<u>36</u>		0.37	19360
		0.24	-

Zur weiteren Diskussion sind in Abbildung 25 die nach der HMO-Methode berechneten Moleküldiagramme der o-Chinodimethane 36 und 37 wiedergegeben. Die letzten zwei Stellen der Ladungsordnungen q_{μ} und Bindungsordnungen $P_{\mu\nu}$ sind auf- bzw. abgerundet.

Wie die Moleküldiagramme in Abb. 25 zeigen, ist im Grundzustand das o-Chinodimethangerüst in 37 durch die 7,7-Diaminosubstitution stärker polarisiert als in 36 durch die 7-Amino-7-mercaptosubstitution. Die Ladungsordnungen q_{μ} der Gerüstzentren alternieren in 37 stärker als in 36; die Bindungsordnungen $P_{\mu\nu}$ alternieren dagegen stärker in 36 als in 37, ein Hinweis, daß 36 mehr o-chinoiden, 37 mehr aromatischen Charakter hat.

Beide Rechenverfahren sagen für die 7-9- bzw. 7-10-Bindung des o-Chinodimethans 37 eine niedrigere Rotationsbarriere voraus als für die 1-7-Bindung.

Die Moleküldiagramme der 7,7-Bisdimethylamino-8-acyl-8-cyan-o-chinodimethane 39 und 49 sind in Abb. 27 wiedergegeben.

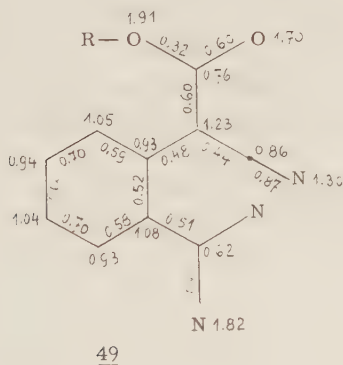
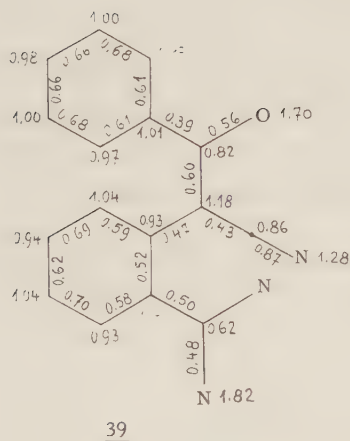
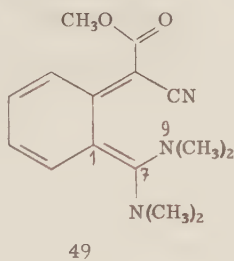
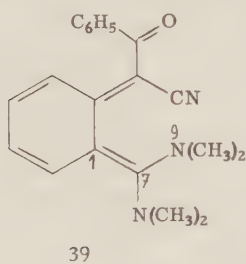


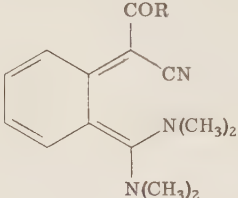
Abb. 27 Moleküldiagramme der o-Chinodimethane 39 und 49

Wie für das 7,7-Bisdimethylamino-8,8-dicyano-o-chinodimethan 37 sagt die HMO-Rechnung für 39 und 49 eine niedrigere Rotationsbarriere in den 7-9- bzw. 7-10-Bindungen voraus als in der 1-7-Bindung, übereinstimmend mit experimentellen Befunden (s. Kap. 1.3.3). Die C=O- π -Bindungsordnungen beider berechneter o-Chinodimethane bestätigen die gemessenen, sehr niedrigen C=O-Frequenzen von 39 und 49 (1604 bzw. 1645 cm^{-1} in CHCl_3).

Die Variation des 4'-Substituenten in 1,1-Dimethylamino-8-cyan-8-aryl-o-chinodimethanen ist mit Verschiebungen der längstwelligsten Absorptionsbanden verbunden.

Eine rein induktive Berücksichtigung der Substituenten vermag die beobachteten Effekte nicht zu erklären; dagegen gibt die mesomere Berücksichtigung vor allem bei der HMO-Rechnung den beobachteten Trend richtig wieder (s. Tab. 10).

Tabelle 10 Berechnete und gemessene Übergangsenergien von 7.7-Dimethyl-amino-8-aryl-8-cyan-o-chinodimethanen

	Nr.		Übergangsenergien		
			berechnet		gemessen cm ⁻¹
			HMO	ω	
	<u>39</u>	R = C ₆ H ₅	0.7396	0.5359	24300
	<u>41</u>	R = C ₆ H ₄ pOCH ₃	0.7383	0.5371	23900
	<u>40</u>	R = C ₆ H ₄ pNO ₂	0.7018	0.4765	23400

Zur weiteren Prüfung des Modells für o-Chinodimethane des Typs V wurden die nach HMO- und ω -Methode berechneten Übergangsenergien der in Tab. 11 zusammengefaßten o-Chinodimethane mit den gemessenen Übergangsenergien korreliert. Die Abb. 28 a und 28 b spiegeln die gute Korrelation von Experiment und Rechnung wieder.

Tabelle 11 Berechnete und gemessene Übergangsenergien von o-Chinodimethanen

Nr.	Übergangsenergien		
	berechnet [β]		gemessen cm ⁻¹
	HMO	ω	
<u>36</u>	0.3741	-	19360
<u>37</u>	0.6800	-	22720
<u>40</u>	0.7018	0.4765	23400
<u>41</u>	0.7383	0.5371	23900
<u>39</u>	0.7396	0.5359	24300
<u>50</u>	0.7730	0.5557	25000

Die Zuverlässigkeit des für o-Chinodimethane des Typs V verwendeten Modells wird weiterhin durch die Korrelation der berechneten C=O- π -Bindungsordnungen mit den gemessenen C=O-Frequenzen der in Tab. 12 zusammengefaßten o-Chinodimethane 39-41 und 50 und verwandten Verbindungen dokumentiert. Die Korrelationsgeraden nach HMO- und ω -Rechnungen sind in den Abb. 29 a und 29 b wiedergegeben.

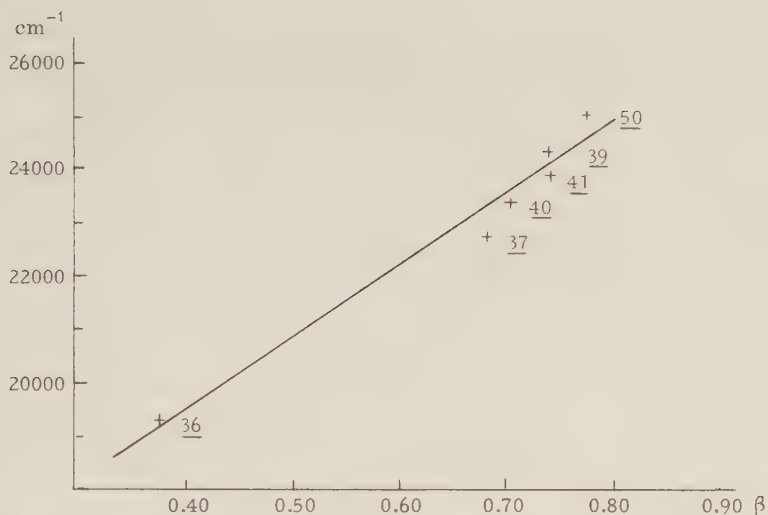


Abb. 28 a Korrelation der berechneten mit den gemessenen Übergangsenergien von o-Chinodimethanen (HMO-Methode)

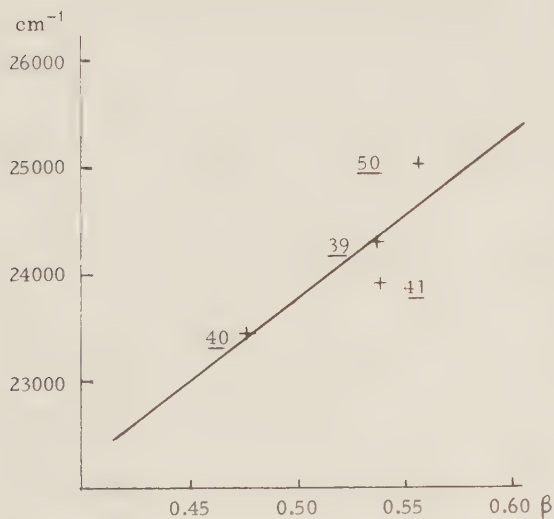
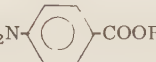
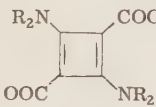
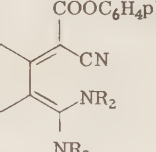
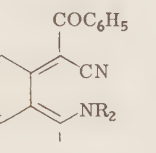
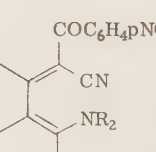
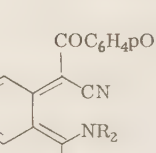


Abb. 28 b Korrelation der berechneten mit den gemessenen Übergangsenergien von o-Chinodimethanen (ω -Technik)

Tabelle 12 C=O- π -Bindungsordnungen und C=O-Frequenzen der o-Chinodimethane 39-41, 50 und verwandter Verbindungen

Verbindung	C=O- π -Bindungsordnungen		$\nu_{\text{C=O}}$ [cm ⁻¹] (CCl ₄)	Lit.
	HMO	ω		
CH ₃ COOR <u>59</u>	0.8016	0.9442	1749	53
 <u>60</u>	0.7045	0.8732	1716	54
R ₂ N-CH=CH-COOR <u>61</u>	0.6556	0.8595	1690	55
R ₂ N-COOR <u>62</u>	0.7060	0.8975	1698	55
 <u>63</u>	0.6061	-	1675	56
 <u>50</u>	0.6004	0.7974	1655	
 <u>39</u>	0.5639	0.7596	1614	
 <u>40</u>	0.5622	0.7596	1614	
 <u>41</u>	0.5621	0.7611	1614	

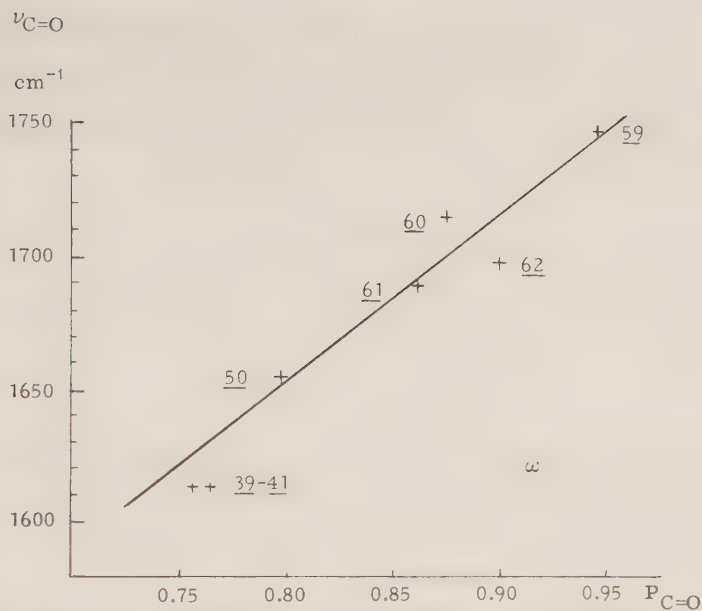


Abb. 29 a Korrelation der C=O- π -Bindungsordnungen mit C=O-Frequenzen von o-Chinodimethanen und verwandten Verbindungen (ω -Rechnung)

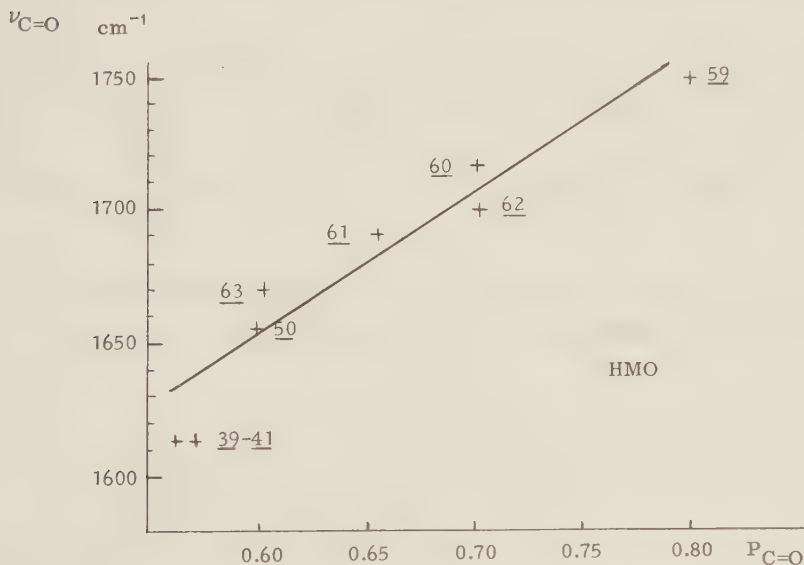
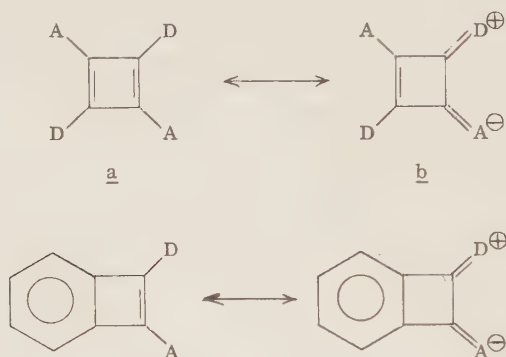


Abb. 29 b Korrelation der C=O- π -Bindungsordnungen mit C=O-Frequenzen von o-Chinodimethanen und verwandten Verbindungen (HMO-Rechnung)

3. Versuche zur Synthese eines stabilen Benzocyclobutadiens

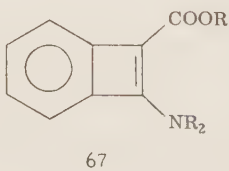
J.D. ROBERTS (Lit. 57) sagte für push-pull-substituierte Cyclobutadiene und Benzo-
cyclobutadiene eine gewisse Stabilität voraus. Dieser Stabilisierungseffekt läßt sich
durch die nachstehenden Grenzstrukturen b veranschaulichen.



Diese Voraussage wurde in jüngster Zeit von G. SEYBOLD (Lit. 56) experimentell be-
stätigt. Ihm gelang die Synthese des stabilen Cyclobutadiens 66 durch Deprotonierung
des Cyclobutencyaninsalzes 65:

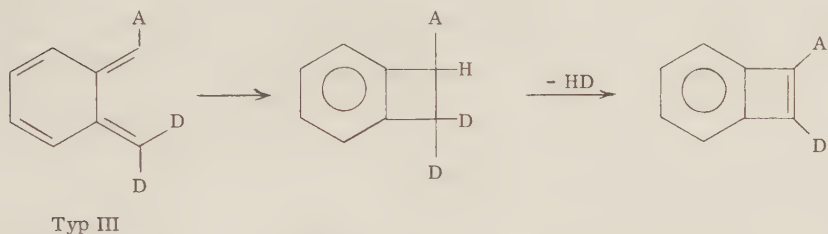


Eine einfache HMO-Rechnung ergab für 65 eine Delokalisierungsenergie von 0.76 β ,
für das (nicht bekannte) 67 eine solche von 0.53 β (Lit. 55).



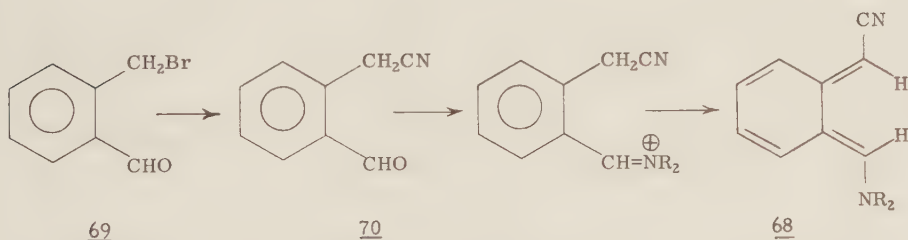
3.1 Durch Valenzisomerisierung von push-pull-o-Chinodimethanen

Die von E. KUTTER (Lit. 1) und H. SCHÄFER (Lit. 2) synthetisierten push-pull-o-Chinodimethane des Typs III bieten formal einen eleganten Weg zu Benzocyclobutadienen:



Die o-Chinodimethane des Typs III valenzisomerisieren jedoch nicht mehr zu Benzocyclobutenen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde versucht, durch Einführung von Substituenten mit verminderten Donator- oder Akzeptoreigenschaften o-Chinodimethane zu synthetisieren, die noch diese Valenzisomerisierung eingehen. Ein Teil dieser Versuche wurde bereits im Kap. 1.1 beschrieben.

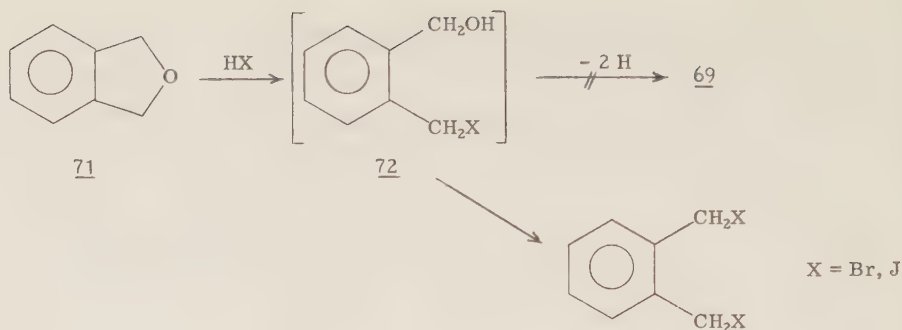
Das o-Chinodimethan 68 ließ wegen seiner Substitution mit jeweils nur einer Donator- und Akzeptorgruppe eine geringere Stabilität erwarten. Seine Synthese wurde auf folgendem Wege versucht:



Für die nicht bekannten Verbindungen 68 und 70 wurden zahlreiche Synthesewege konzipiert und bearbeitet.

Die Bromierung des o-Toluyaldehyds mit N-Bromsuccinimid verläuft uneinheitlich; im komplizierten Reaktionsgemisch läßt sich kein 69 nachweisen.

Die Ätherspaltung des Phthalans 71 mit einem Äquivalent Brom- oder Jodwasserstoff liefert immer nur die α,α -Dihalogen-o-xylene, da die Veresterung des Zwischenproduktes 72 schneller verläuft als die Spaltung von 70.

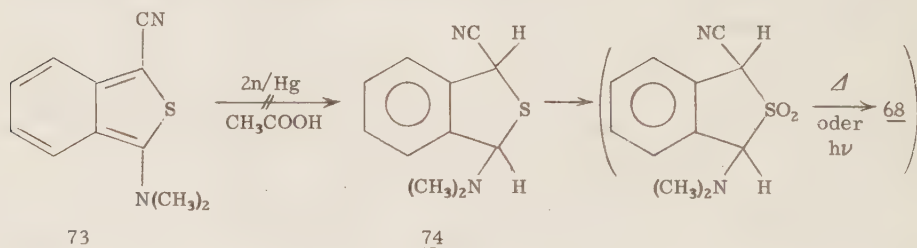


Mit Acetylbromid bzw. -jodid reagiert 71 nicht

Zur gleichen Zeit versuchte H. BAUER (Lit. 58) vergeblich, 69 durch Reduktion von Derivaten der o-Brommethylbenzoesäure darzustellen.

Wegen der im Molekül vorhandenen Nitrilfunktion und der zu erwartenden Basenempfindlichkeit von 70 können keine komplexen Metallhydride zur Reduktion von o-Cyanomethylbenzoesäure-Derivaten zu 70 verwendet werden.

In Anlehnung an eine Arbeit von M.P. CAVA (59) wurde versucht, das von E. KUTTER (Lit. 1) synthetisierte Isothianaphten 73 zu hydrieren.

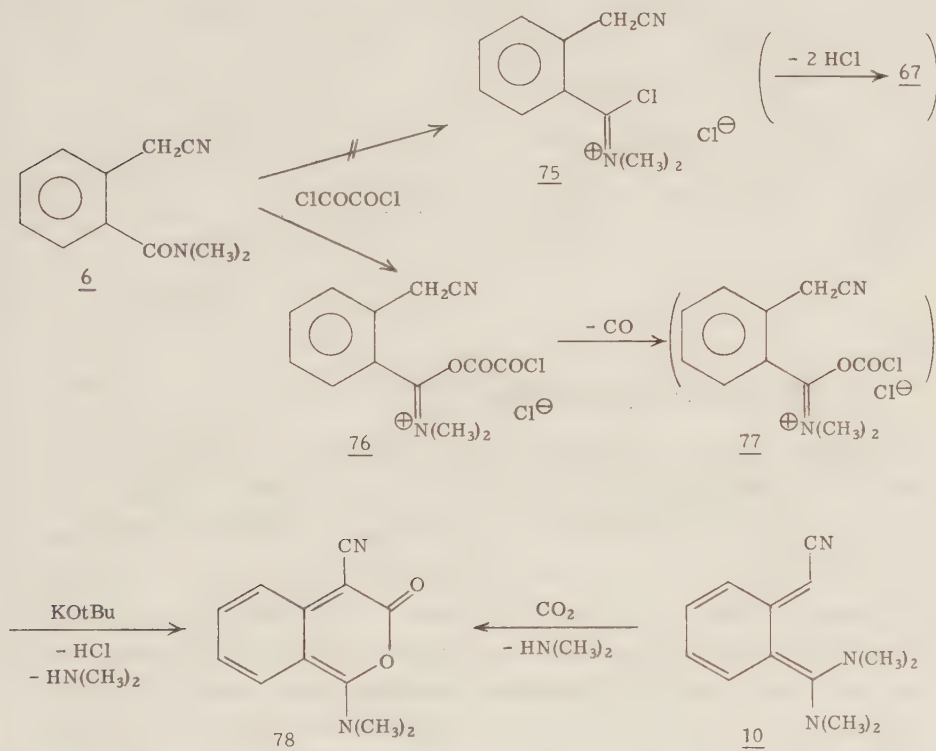


Im Verlauf der Reaktion verschwindet zwar die gelbe Farbe von 73, aus dem Reaktionsgemisch lassen sich jedoch kein 74 oder Folgeprodukte davon isolieren.

W. ROTH (Lit. 21) beschrieb die Thermolyse des o-Xylylen-Eisentricarbonyl-Komplexes, die zum Benzocyclobuten führt. Die o-Chinodimethane 8a, 9 und 10 reagieren zwar mit Eisen- oder Nickelcarbonyl unter rascher Entfärbung, im komplizierten Reaktionsgemisch lassen sich jedoch keine Carbonylkomplexe nachweisen.

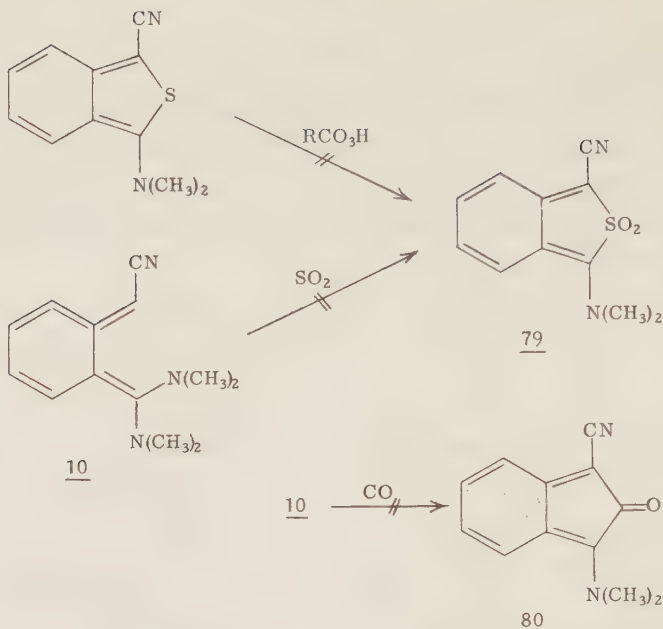
3.2 Weitere Versuche

Das Amid 6 reagiert mit Oxalylchlorid in trockenem Benzol bei 0° zu einem dunklen Öl, das nach einigen Wochen kristallisiert. Das Produkt ist sehr empfindlich, es zersetzt sich beim Umfällen oder an der Luft unter Gasentwicklung, so daß anzunehmen ist, daß es sich dabei nicht um das Amidchlorid 75, sondern um einen Amid/Oxalylchlorid-Komplex (wahrscheinlich 76) handelt:



78 ergibt mit Kalium-tert.-butylat in DMF das Benzo-[d]-pyron 78, identisch mit dem von H. SCHÄFER (Lit. 2) aus 9 und CO_2 erhaltenen Produkt. Vermutlich ist 77 das Zwischenprodukt dieser Umsetzung. Bei der Reaktion von 6 mit Phosgen in Benzol wurden nur Zersetzungsprodukte isoliert.

Ohne Erfolg wurden auch die Synthesen des Isothianaphthen-1,1-dioxyds 79 und des Isoindenons 80 versucht, die nach SO_2 - bzw. CO -Eliminierung direkt ein Benzocyclobutadien bilden sollten.

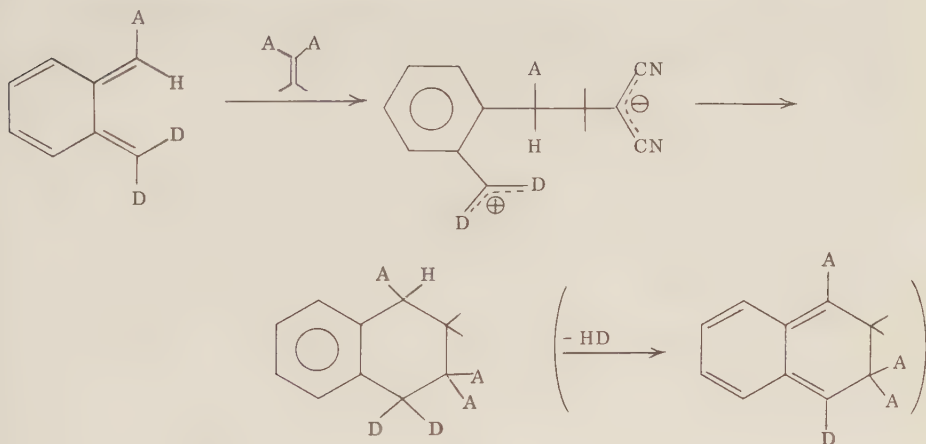


4. Cycloadditionen an o-Chinodimethane

o-Chinodimethane sind ideale Dienkomponenten in Diels-Alder-Reaktionen (Lit. 62) bzw. in (4+2)-Cycloadditionen: zum einen stellen sie cisoidie Diene dar, zum anderen wird im Verlauf der Cycloaddition die o-chinoide Struktur zugunsten einer aromatischen aufgegeben.

Cycloadditionsreaktionen wurden zum Strukturbeweis für die push-pull-o-Chinodimethane **8a**, **9** und **10** herangezogen. Allerdings eignen sich als Dienophile neben Acetylendicarbonestern nur Heterokumulene wie Isocyanate, Isothiocyanate, Carbodiimide, CO₂ und CS₂ (Lit. 1, 2). In einem Teil der vorliegenden Arbeit wurde daher versucht, durch systematische Untersuchungen mit anderen Dienophilen die Basis der Cycloadditionsreaktionen zu erweitern. Cycloadditionen an push-pull-o-Chinodimethane haben aber auch noch einen interessanten theoretischen Aspekt. Die Woodward-Hoffmann-Regeln (Lit. 63) erlauben für (4+2)-Cycloadditionen einen einstufigen Mehrzentrenprozeß. Ein polarer Zweistufenmechanismus ist generell dann möglich, wenn bei stark polaren Ausgangsverbindungen die in den Zwischenprodukten auftretenden positiven und negativen Ladungen durch Substituenten stabilisiert werden können (Lit. 64).

Die stark polaren push-pull-o-Chinodimethane könnten daher mit polaren Dienophilen über ein eventuell sogar isolierbares Zwischenprodukt zu Cycloaddukten reagieren:



Ein weiterer Teil dieser Arbeit ist daher dem Nachweis solcher 1,6-dipolarer Zwischenstufen gewidmet.

Eine einschränkende Vorbemerkung scheint allerdings angebracht. Eine gründliche Untersuchung des Mechanismus von Cycloadditionen erfordert unter anderem, daß in Lösungsmitteln verschiedener Polarität gearbeitet werden kann. 8a und 9 sind aber nur in DMF bei tiefer Temperatur stabil; in unpolaren Lösungsmitteln zersetzen sie sich bei diesen Temperaturen schneller als sie sich aus ihren Ausgangsverbindungen bilden. 10 hingegen ist in DMF, THF oder Diglyme auch bei Raumtemperatur stabil, in unpolaren Lösungsmitteln wie Äther oder Cyclohexan aber schwerlöslich. Kinetische Untersuchungen sind deshalb nicht möglich, weil selbst bei -70° die Reaktionen mit elektronenarmen Dienophilen praktisch augenblicklich ablaufen; für Reaktionen mit elektronenreichen Dienophilen sind dagegen so hohe Temperaturen erforderlich, daß neben Cycloaddukten stets größere Mengen an Zersetzungsprodukten der o-Chinodimethane isoliert werden.

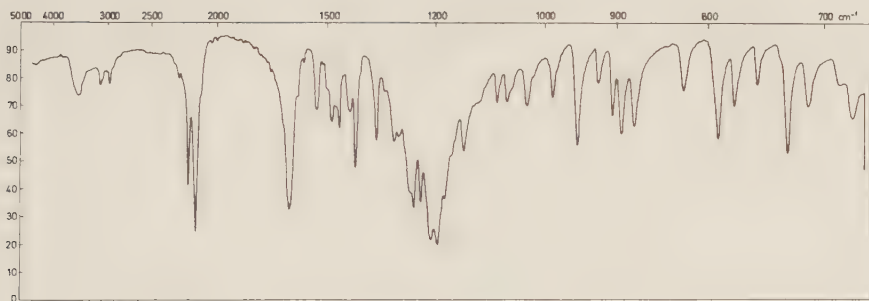
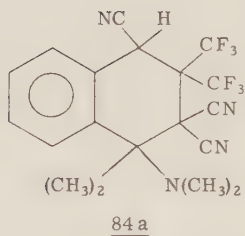
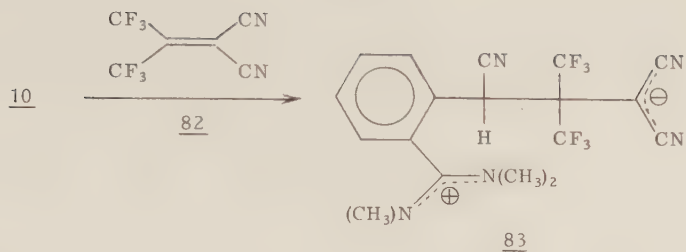
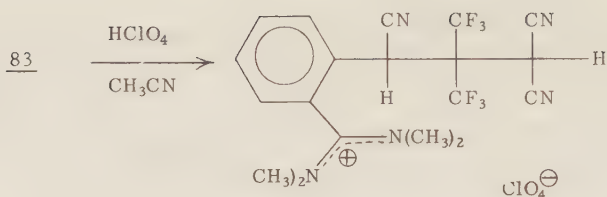
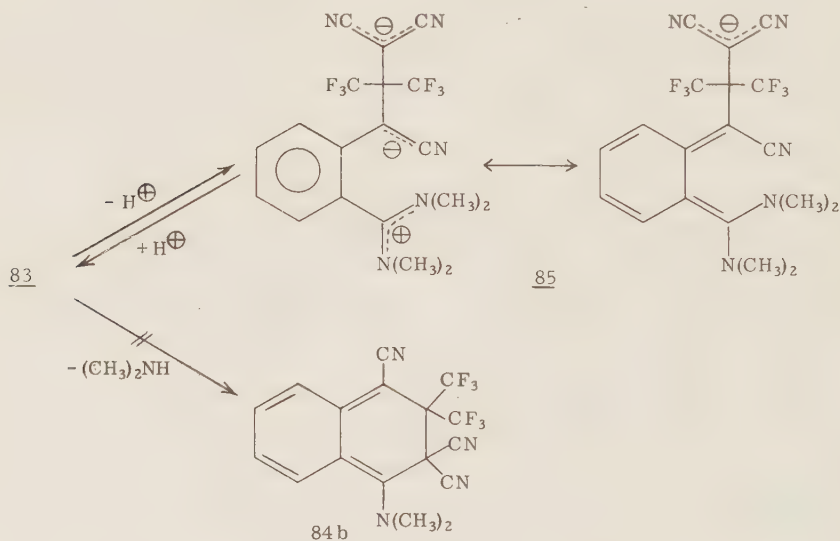


Abb. 30 IR-Spektrum von 83 (KBr)

Das Perchlorat des 1.6-Dipols ist ölig und ergibt keine befriedigenden Analysenwerte; nimmt man das IR-Spektrum von 83 in Methylenchlorid unter Zusatz von Perchlorsäure auf, so verschwindet die aufgesplante Cyanbande.



83a lässt sich weder durch Erhitzen noch durch Behandeln mit Kalium-tert.-butylat in DMF unter Dimethylaminabspaltung in das Cycloaddukt 84b überführen. Mit Basen in DMF entsteht eine rote Lösung, aus der nach Zusatz von Perchlorsäure wieder 83 isoliert wird. Vermutlich bildet sich mit Basen das o-chinoide Anion 85.



Das PMR-Spektrum von 83 in SO_2 bei -40° (s. Abb. 31) zeigt neben dem Signal für ein Proton bei $5,75 \tau$ und einem Multiplett für vier "aromatische" Protonen drei scharfe Signale für die insgesamt zwölf Protonen der Tetramethylamidiniumgruppe (Intensitätsverhältnis 6:3:3). Wie im Kap. 1.3.1 ausgeführt wurde, bedeutet dies eine vollkommen starre Anordnung der Tetramethylamidiniumgruppe. Ob die Ursache dieser Rotationshinderung in sterischen Faktoren oder in einer Charge-Transfer-Wechselwirkung zwischen den Dipolenden von 83 zu suchen ist, konnte nicht geklärt werden.

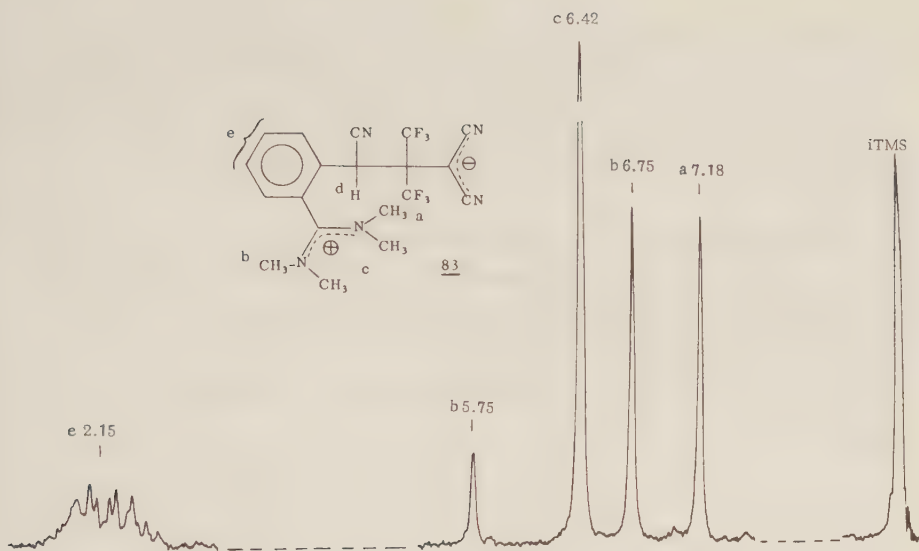
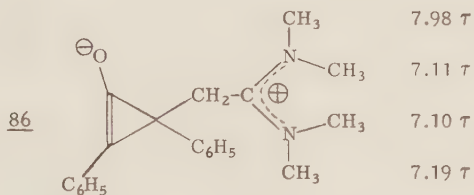
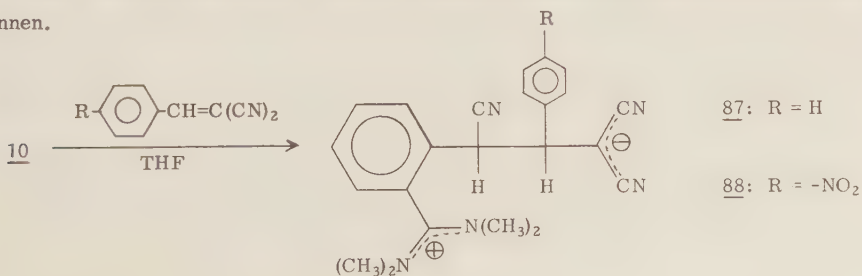


Abb. 31 PMR-Spektrum von 83 (SO_2 , -40° , 60 MHz, TMS (intern) = 10 τ)

Ähnliche Eigenschaften wie 83 zeigt der 1.4-Dipol 86, die "inneren" Methylgruppen sind im PMR-Spektrum fast äquivalent (Lit. 65):



Reaktionen von 10 mit Benzyliden- bzw. p-Nitrobenzyliden-malodinitril führen ebenfalls zu 1.6-Dipolen (Lit. 87, 88), die jedoch wesentlich instabiler sind als 84a. Sie zersetzen sich beim Umkristallisieren, so daß keine genauen Elementaranalysen erhalten werden können.



Die IR-Spektren von 87 und 88 in KBr weisen wie 83 die aufgespaltenen Cyanbanden bei 2180 und 2130 cm^{-1} sowie die C=N-Banden der Amidiniumgruppen bei 1630 cm^{-1} auf.

PMR-Untersuchungen lassen sich nur an dem etwas stabileren 88 und in Trifluoressigsäure anstellen. In Lösungsmitteln wie DMSO oder SO_2 tritt schon beim Lösen Zersetzung ein.

Die Methylprotonensignale der Amidiniumgruppe sind ähnlich aufgespalten wie in 83; wegen des ungünstigen Signal/Rauschverhältnisses, verursacht durch Zersetzungsprodukte und die schlechte Löslichkeit von 88 in CF_3COOD , läßt sich die Feinstruktur der Methinprotonensignale nicht genau ermitteln.

Bei der Zersetzung von 87 und 88 entstehen ölige Produkte, die sich nicht reinigen lassen.

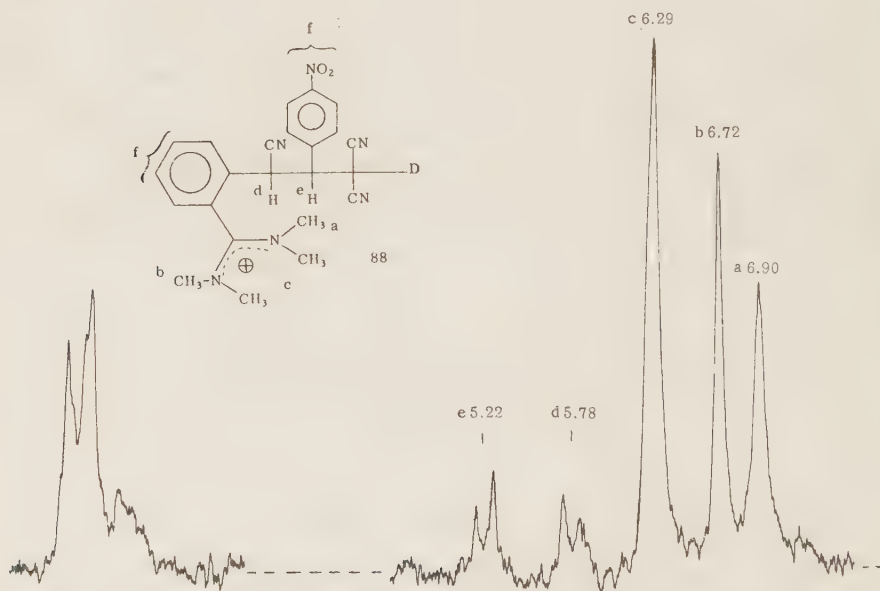
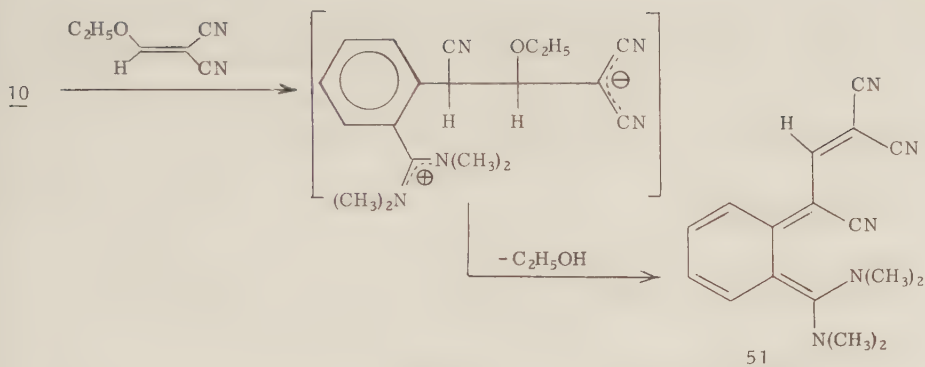


Abb. 32 PMR-Spektrum von 88 (CF_3COOD , 60 MHz, TMS (intern) = 10 τ)

Die Reaktionen von 10 mit Tetracyanäthylen und 1-Methoxycarbonyl-1-cyan-p-methoxystryrol verlaufen uneinheitlich. Es entstehen nur ölige, komplexe Produktgemische.

Wie bereits im Kapitel 1.3.4 beschrieben, reagiert 10 mit Äthoxymethylenmalodinitril unter Bildung des o-Chinodimethans 51, welches mit großer Sicherheit über eine 1,6-dipolare Zwischenstufe entstanden ist:

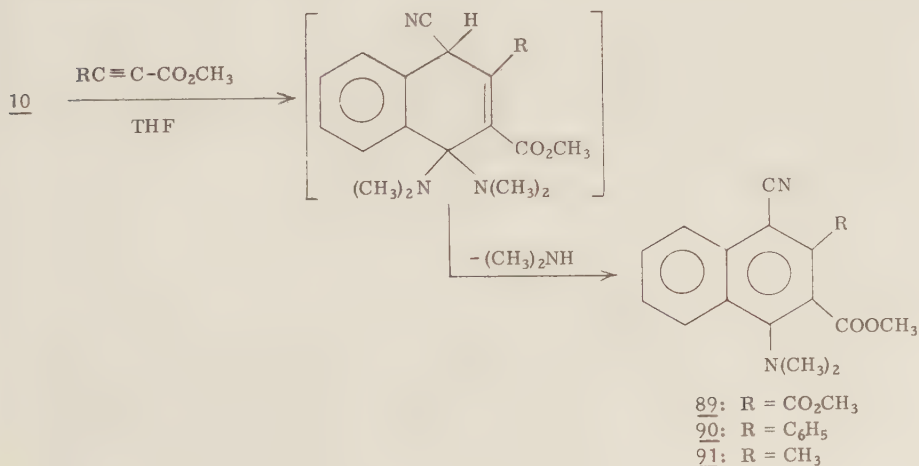


Reaktionen von 10 mit N-Phenylmaleinimid und Maleinsäureanhydrid in THF bei tiefen Temperaturen führen nicht zu isolierbaren Produkten.

Abschließend sei darauf hingewiesen, daß alle in diesem Kapitel beschriebenen Reaktionen nur in THF befriedigende Resultate ergeben. In DMF konnten immer nur ölige Produkte erhalten werden; so ist zu erklären, daß nur das o-Chinodimethan 10 zu isolierbaren Cycloaddukten oder 1.6-Dipolen reagierte, nicht aber 8a oder 9.

4.1.2 Alkine

10 reagiert mit elektronenarmen Alkinen in mäßigen Ausbeuten zu den Naphthalinderivaten 89-91.

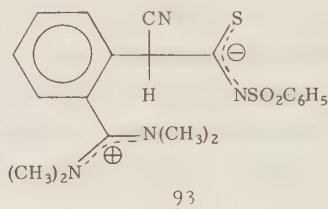
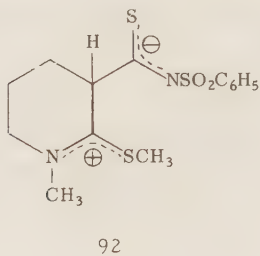


Analysenwerte, Molekulargewichte und spektroskopische Daten stützen die vorgeschlagenen Strukturen. 89 wurde bereits früher von E. KUTTER (Lit. 1) aus 9 und Acetylen-dicarbonsäuredimethylester erhalten.

Diphenylacetylen reagiert mit 10 unkontrollierbar zu zahlreichen Produkten.

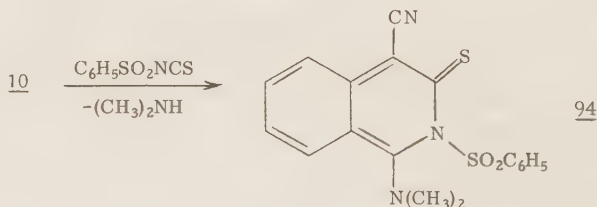
4.1.3 Heterokumulene

In einer jüngst abgeschlossenen Arbeit wurde über stabile 1.4-Dipole (Lit. 92) aus Keten-S,N-acetalen und Benzolsulfonylsenföle berichtet (Lit. 66). Wegen der guten Stabilisierungsmöglichkeiten für positive und negative Ladungen sollten 1.6-Dipole (Lit. 93) aus 10 und Benzolsulfonylsenföle ebenfalls isolierbar sein:



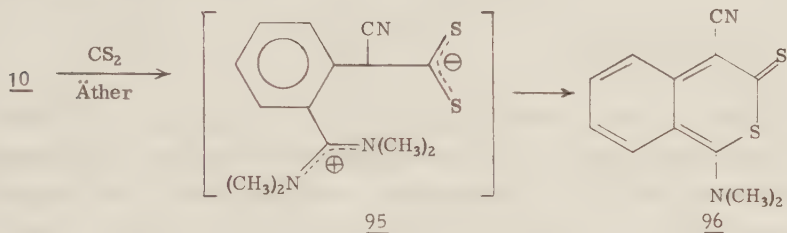
Bei -60° in THF reagiert 10 mit Benzolsulfonylsenföle zu einem graubraunen Produkt, das jedoch schmierig ist und sich nicht absaugen läßt. Versuche, diesen Dipol 93 bei tiefen Temperaturen zu methylieren, schlugen fehl.

Beim Erwärmen auf Raumtemperatur färbte sich das Reaktionsgemisch dunkel; in geringer Ausbeute konnte ein rotes Produkt isoliert werden, dem nach Analyse und IR-Spektrum die Struktur 94 zukommt.

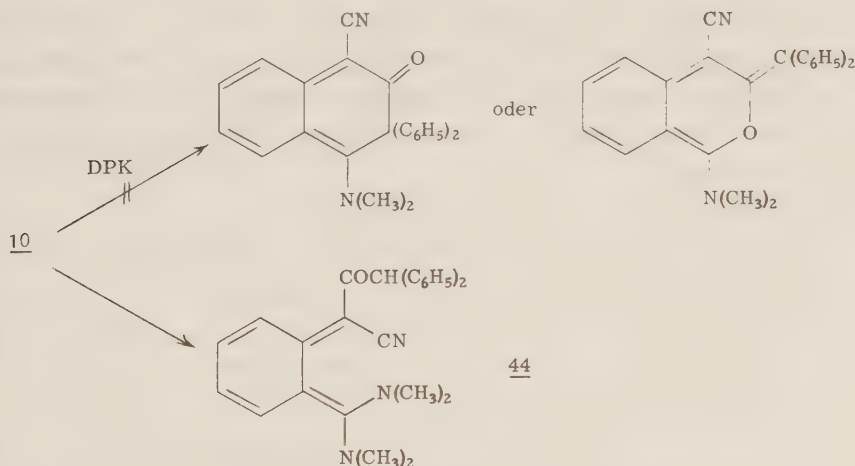


Andere Heterokumulene wie Benzolsulfonylisocyanat, Benzoylisocyanat, Benzoylsenfol und N-Sulfinyl-p-chlorsulfonamid reagieren bei -60° ebenfalls mit 10 unter Abscheidung öligler Produkte, die sich nicht identifizieren lassen.

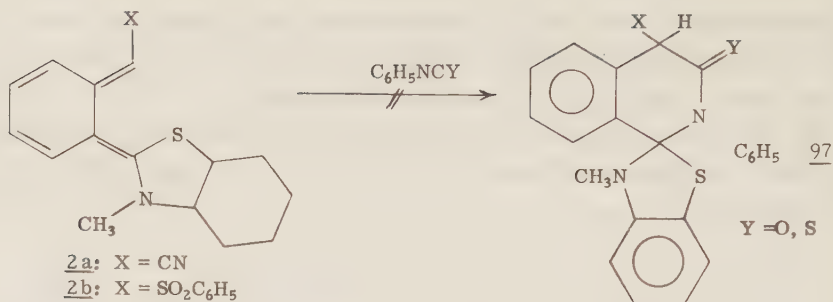
Beim Umsetzen von 10 mit Schwefelkohlenstoff in Äther bei -70° konnte ebenfalls kein 1.6-Dipol 95 nachgewiesen werden. Es bildete sich vielmehr augenblicklich das kristalline Cycloaddukt 96 (Lit. 1).



Wie bereits im Kap. 1.3.3 beschrieben, reagiert Diphenylketen mit 10 nicht unter Cycloaddition, sondern Acetylierung zum o-Chinodimethan 44:



Über die Cycloadditionen von Phenylisocyanat und -isothiocyanat an die o-Chinodimethane 8a und 8b wurde bereits im Kap. 1.2.1 berichtet. 2b dagegen bildet mit diesen Heterokumulenen keine isolierbaren Cycloaddukte 97; dies deckt sich mit Ergebnissen von R. WEISS (Lit. 3), der ähnlich negative Resultate mit dem o-Chinodimethan 2a erzielte.



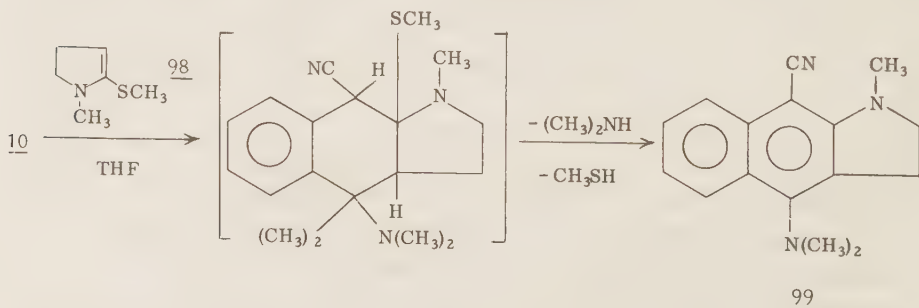
Die 8.8-Dicyan-o-chinodimethane 32, 36 und 37 (s. Kap. 1.3.1) reagieren bei Raumtemperatur nicht mit Dienophilen wie Phenylsenföl, Phenylisocyanat, Diphenylketen, Maleinsäureanhydrid und N-Phenylmaleinimid. Beim Erhitzen mit diesen Dienophilen in Diglyme oder ohne Lösungsmittel zersetzen sich die o-Chinodimethane oberhalb von 150° .

4.2 Elektronenreiche Dienophile

o-Chinodimethane des Typs III reagieren mit elektronenreichen Dienophilen sehr langsam. Um überhaupt eine Reaktion zu erzwingen, muß in siedendem THF gearbeitet werden, nur das o-Chinodimethan 10 ist bei dieser Temperatur einige Zeit stabil. Sind Reaktionszeiten von mehr als 16 Stunden erforderlich, dann werden nur noch Zersetzungsprodukte isoliert.

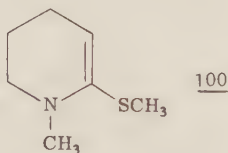
4.2.1 Alkene

10 reagiert mit dem Keten-S.N-acetal 98 zum Cycloaddukt 99:



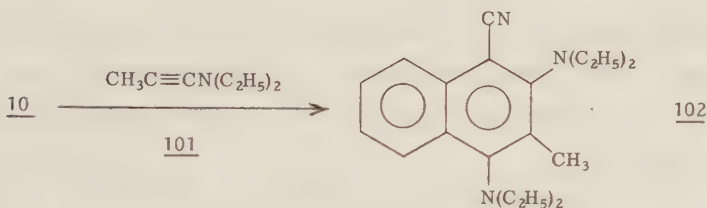
Analysenwerte, IR- und NMR-Spektren sichern die angegebene Struktur.

Das weniger reaktive S.N-Acetal 100 setzt sich so langsam um, daß der Zerfall von 10 im Vordergrund steht. Das gleiche gilt für Ketenaminale, -N.O-acetale, Enoläther und Vinylacetat.



4.2.2 Alkine

Das Inamin 101 verbindet sich mit 10 in siedendem THF zum Naphthalinderivat 102:



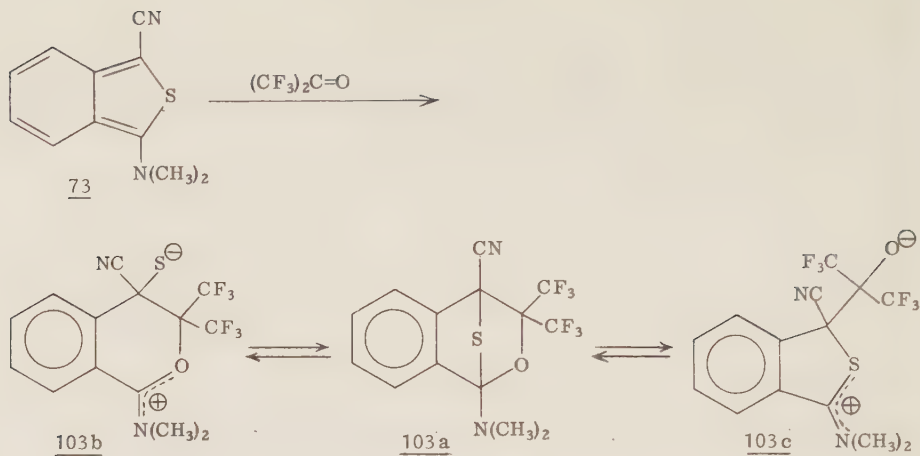
Äthoxyacetylen dagegen ergibt keine isolierbaren Produkte.

4.3 Heterodoppelbindungen

Umsetzungen von 10 mit Hexafluoraceton, Triphenylphosphinoxid, Äthoxymethylencyamid und Schiff-Basen führten in THF oder DMF zu Ölen komplexer Zusammensetzung.

Das Isothianaphthen 73 (Lit. 1) bildet mit Hexafluoraceton in Acetonitril ein gelbes Produkt, das sich infolge seiner Zersetzlichkeit nicht analysenrein darstellen läßt. Das IR-Spektrum in KBr weist keine konjugierte Cyanbande mehr auf; eine Bande bei 1620 cm^{-1} ist einer C=N-Bindung zuzuordnen.

Das Molekülpeak im Massenspektrum stützt die Formel eines 1:1-Adduktes:



103 kann als inneres Orthoderivat eines Säureamids in den Formeln a-c geschrieben werden. Wie aus dem IR-Spektrum ersichtlich, sind in KBr die Formen a oder c bevorzugt (s. Abb. 33. Die intensive Bande bei 1610 cm^{−1} ist einer C=N-Bindung zuzuordnen.

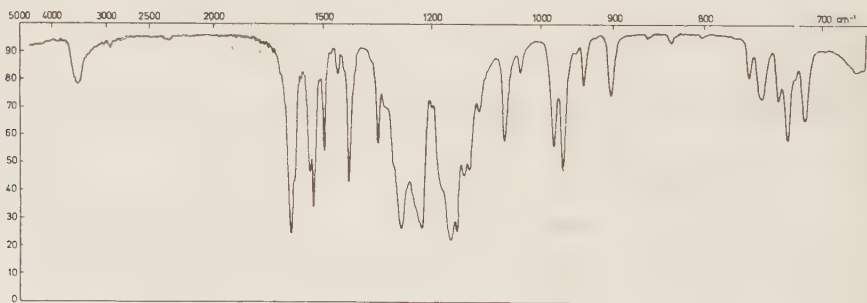


Abb. 33 IR-Spektrum von 103 (KBr)

Wegen seiner Schwerlöslichkeit in allen Lösungsmitteln (z.B. DMSO oder SO₂) konnte das NMR-Spektrum von 102 nur in Trifluoressigsäure aufgenommen werden. Es zeigt neben einem Multipllett für vier "aromatische" Protonen bei 2.02 τ und einem Signal bei 3.87 τ für ein Proton zwei scharfe Signale für jeweils drei Protonen bei 5.80 τ bzw. 6.02 τ. Wie die Aufspaltung der Dimethylaminoprotonen zeigt, liegt in Trifluoressigsäure die protonierte Form von 103b oder 103c vor (s. Abb. 34).

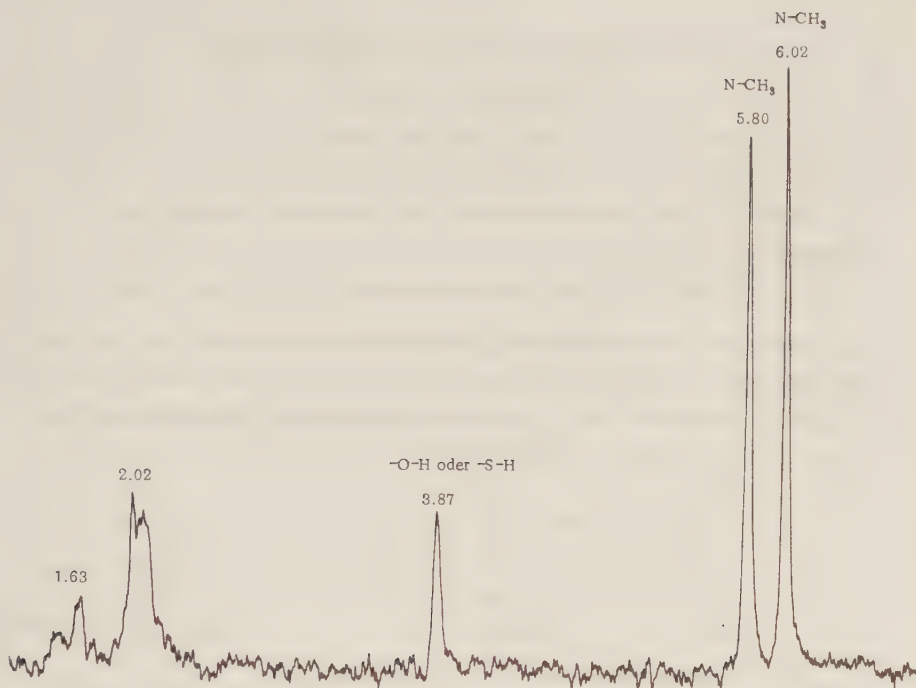
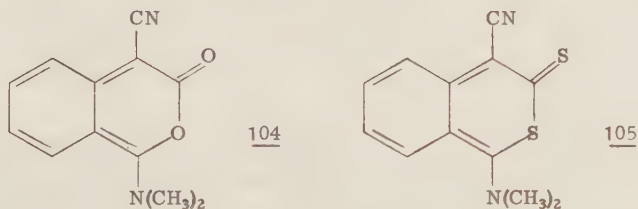


Abb. 34 PMR-Spektrum von 103 (CF₃COO, 60 MHz, TMS (intern) = 10 τ)

Versuche, den 1.5-Dipol 103b bzw. den 1.6-Dipol 103c durch Methylierung mit CH₃I abzufangen, schlugen fehl.

Das Benzo[d]pyron 104 (Lit. 2) und das Benzo[d]dithiopyron 105 (Lit. 1) reagieren nicht mit Hexafluoraceton

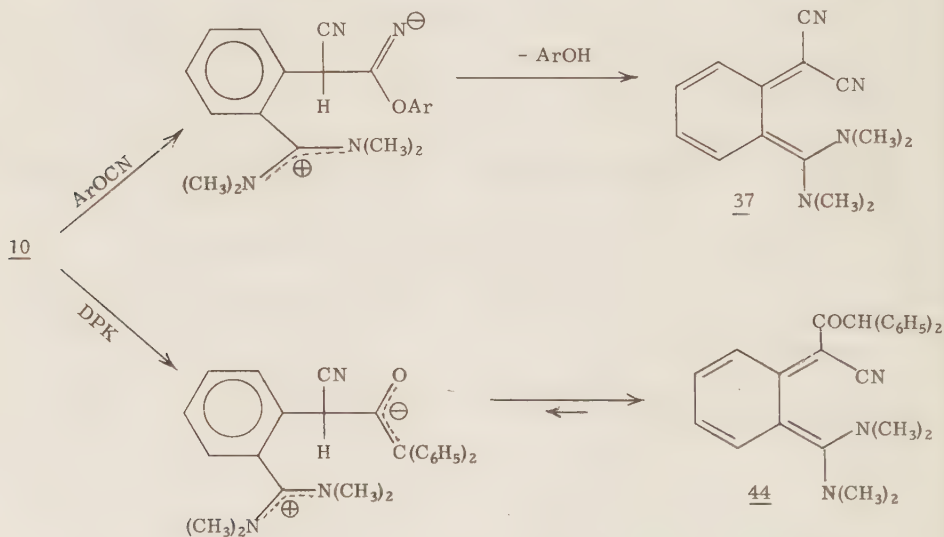


Aus 10 und Azodicarbonestern, Diazomethan, Diphenyldiazomethan oder Diazoessigester erhält man bei -60° in THF oder DMF rasch dunkle Öle komplexer Zusammensetzung, die sich säulenchromatografisch nicht reinigen lassen.

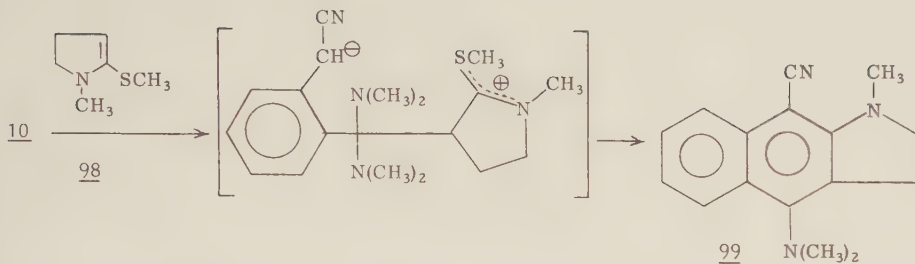
4.4 Zum Mechanismus der Cycloadditionen an o-Chinodimethane

Der stark polare Charakter der push-pull-o-Chinodimethane läßt bei Cycloadditionen mit polaren Dienophilen einen polaren Zweistufenmechanismus erwarten (Lit. 64). Wenn es auch im Rahmen dieser Arbeit nicht gelungen ist, einen 1,6-Dipol zu isolieren und diesen dann in ein Cycloaddukt überzuführen, so erscheint die Annahme eines dipolaren Zweistufenmechanismus in Anbetracht der isolierten 1,6-Dipole aus 10 und Hexafluor-isopropylidenmalodinitril (83) bzw. Arylidenmalodinitril (87, 88) doch als gerechtfertigt.

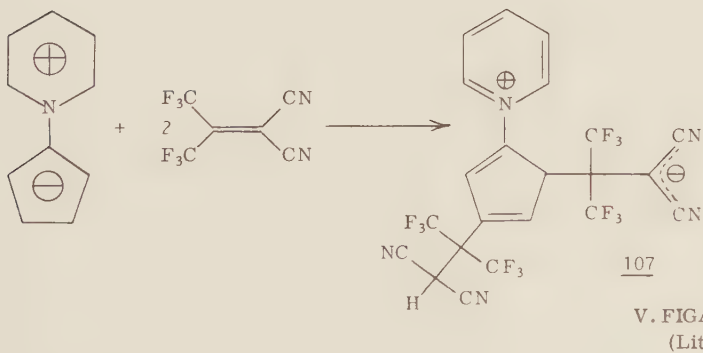
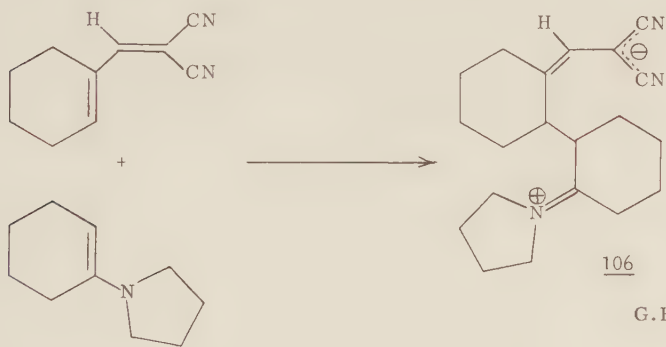
Die Entstehung des o-Chinodimethans 51 ist ebenfalls nur über einen 1,6-Dipol zu erklären; die Äthanolabspaltung verläuft schneller als ein eventueller Ringschluß (s. Kap. 1.3.4). Auch die Reaktionen von 10 mit Cyansäureestern und Diphenylketen sind zwanglos über dipolare Zwischenstufen formulierbar:



Cycloadditionen von push-pull-o-Chinodimethanen mit elektronenarmen Dienophilen bestehen im Primärschritt aus einem Angriff des Dienophils an der nucleophilen Seite des o-Chinodimethans. Mit elektronenreichen Dienophilen muß dann umgekehrt zuerst die elektrophile Seite angegriffen werden; die Isolierung einer dipolaren Zwischenstufe bei der Reaktion von 10 mit dem Keten-S,N-acetal 98 gelingt jedoch nicht wegen der notwendigen hohen Reaktionstemperatur und der mangelhaften Stabilisierung der negativen Ladung:



Diese Ergebnisse ergänzen Untersuchungen, die in neuerer Zeit im Arbeitskreis von R. GOMPPER über polare (4+2)-Cycloadditionen gemacht wurden. In mehreren Fällen konnten dabei 1,6-dipolare Zwischenstufen isoliert werden:

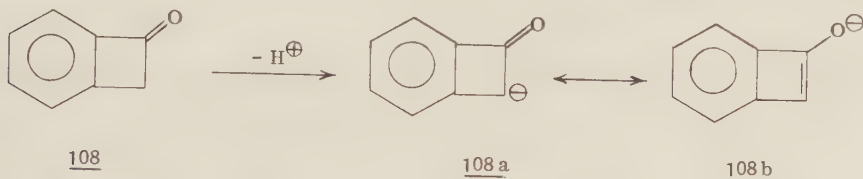


II

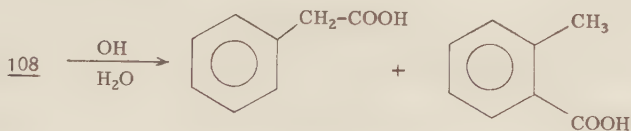
Ein Beitrag zur Chemie des Benzocyclobutenons

A. Einleitung

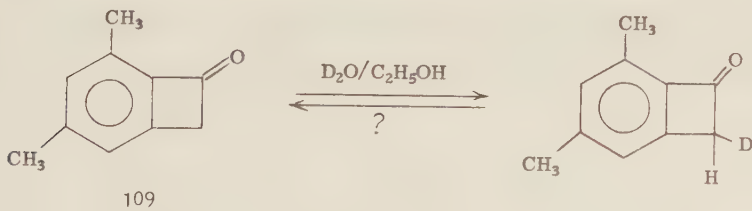
In den zehn Jahren seit seiner Synthese (Lit. 69) haben sich mehrere Arbeitskreise mit der Chemie des Benzocyclobutenons 108 befaßt. Dabei standen Untersuchungen über seine CH-Acidität im Vordergrund (Lit. 69-73). Für das Benzocyclobutenon-Anion 108 a wäre nämlich eine Resonanzstabilisierung durch die benzoecyclobutadienoide Grenzformel 108 b möglich:



Diese Untersuchungen werden durch die bereits von M.P. CAVA (Lit. 69) beschriebene außerordentliche Empfindlichkeit von 108 gegen Basen erschwert:



Ein von H. HART und W. FISH (Lit. 72) angeblich beobachteter H/D-Austausch am 3,5-Dimethylbenzocyclobutenon 109 ließ dennoch auf eine gewisse CH-Acidität von 109 schließen und rechtfertigte weitere Untersuchungen in dieser Richtung.



Somit stellten sich folgende präparative Aufgaben:

1. Nachweis eines Benzocyclobutenon-Anions.
2. Erhöhung der CH-Acidität des Benzocyclobutenons durch Einführung einer elektronenziehenden Gruppe in 2-Stellung zur Carbonylgruppe.
3. Substitution der Methylenprotonen in 108 durch Gruppen, die nach Protonierung oder Alkylierung des Carbonylsauerstoffs die entstehende positive Ladung stabilisieren können.

B. Allgemeiner Teil

1. Versuche zum Nachweis der CH-Acidität des 3,5-Dimethylbenzocyclobutenons

1.1 H/D-Austauschversuche

H. HART und W. FISH (Lit. 72) berichteten, sie hätten nach zweistündigem Erhitzen mit Deuteriumoxyd in Äthanol einen partiellen HD-Austausch am 3,5-Dimethylbenzocyclobutenon 109 beobachtet.

Dieses Ergebnis konnte nicht bestätigt werden.

Auch nach sechstägigem Rückflußkochen ließ sich im nahezu quantitativ zurückgewonnenen 109 PMR-spektroskopisch kein deuteriertes Produkt nachweisen.

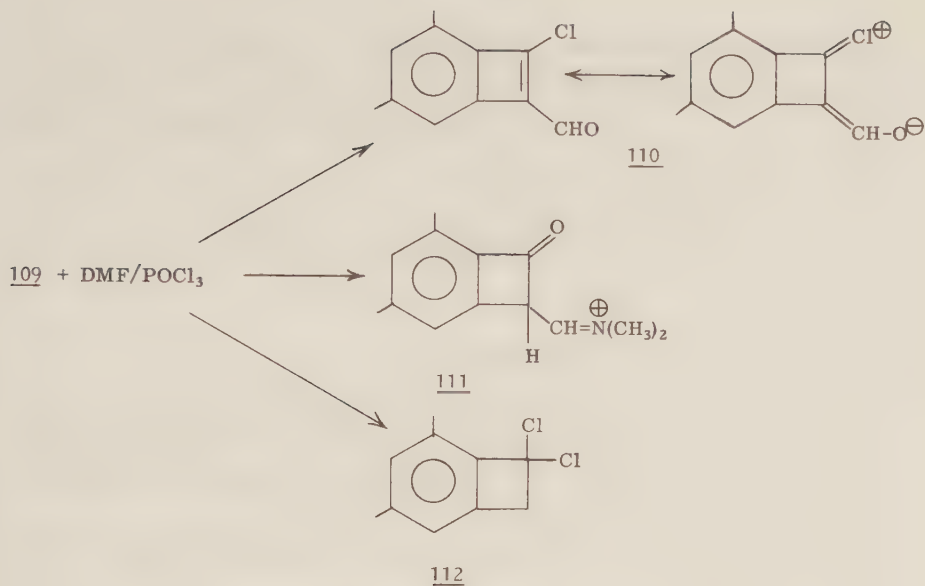
In Gegenwart katalytischer Mengen Hünigbase in Deuteriumoxyd/Monodeutero-tert.-butanol zersetzt sich 109 zum Teil nach sechsständigem Rückflußkochen; auch das in 60proz. Ausbeute zurückgewonnene 109 enthält kein deuteriertes Produkt.

Nach Abschluß dieser Untersuchungen widerrief H. HART (Lit. 74) die 1960 veröffentlichten Ergebnisse.

1.2 Reaktionen mit Elektrophilen

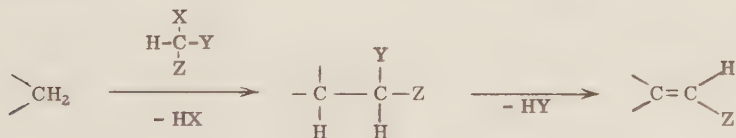
1.2.1 Reaktion mit dem VILSMEIER-HAACK-Komplex

Bei der Umsetzung von Cyclobutenon mit dem Phosphoroxychlorid/Dimethylformamid-Komplex erhielt Z. ARNOLD (Lit. 75) 2-Chlor-cyclobuten-1-aldehyd. Falls 109 als CH-acide Verbindung reagiert, könnte unter diesen Bedingungen das Benzocyclobutadien 110 oder das 2-formylierte Produkt 111 entstehen. Statt dessen bildete sich fast quantitativ das Dichlorbenzocyclobuten 112, nach Mischschmelzpunkt und IR-Spektrum identisch mit einem authentischen Präparat.

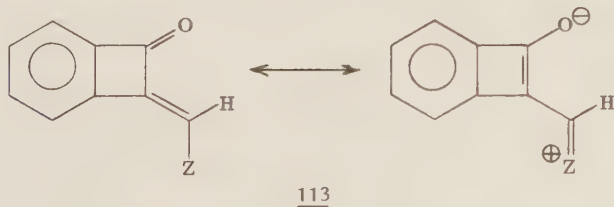


1.2.2 Reaktionen mit Orthoderivaten der Ameisensäure

CH-acide Verbindungen reagieren mit Orthoameisensäurederivaten nach folgendem Schema (Lit. 76):



Gelänge es, 109 als CH-azide Verbindung nach diesem Schema zur Reaktion zu bringen, so sollte das entstandene Benzocyclobutenon 113 an seiner Carbonylfunktion leichter protonierbar oder alkylierbar sein als 109



Beim mehrstündigen Erhitzen von 109 mit Triäthoxymethan, Diäthoxy-dimethylaminomethan und Methoxy-bisdimethylaminomethan auf 80° trat jedoch keine Umsetzung ein.

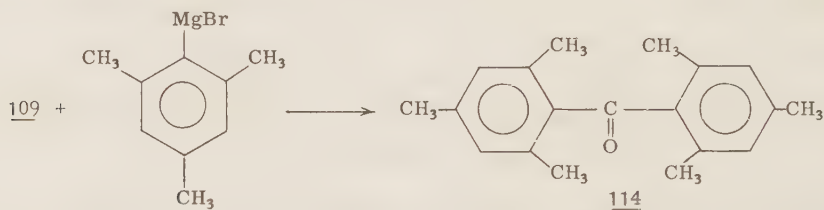
Trisdimethylaminomethan dagegen reagiert mit 109 schon bei Raumtemperatur unter Bildung eines dunklen Öls, aus dem sich durch HV-Destillation oder Säulenchromatografie keine reinen Produkte isolieren lassen. Das IR-Spektrum des Rohproduktes weist keine Bande oberhalb von 1710 cm⁻¹ auf; demnach hat sich 109 unter Öffnung des Vier-ringes zersetzt.

1.3 Reaktionen mit sterisch gehinderten Basen

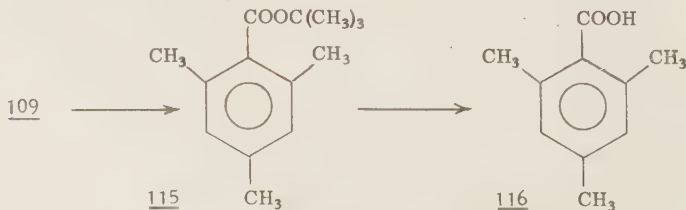
Die leichte Ringöffnung des Benzocyclobutenons mit Basen läßt vermuten, daß der nucleophile Angriff auf die Carbonylgruppe schneller erfolgt als eine eventuelle Deprotonierung. Deshalb wurde das Verhalten von 109 gegenüber sterisch gehinderten Basen untersucht, die geringe oder keine Neigung zu nucleophilen Reaktionen zeigen.

Die Zersetzung des 109 in Gegenwart von Hünigbase wurde bereits im Kapitel 1.1 erwähnt.

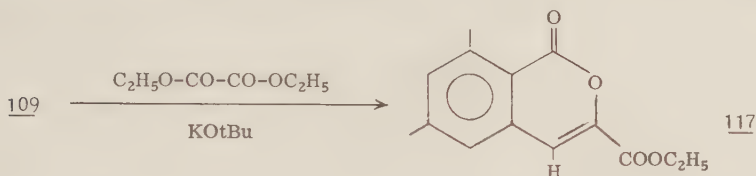
Mesitylmagnesiumbromid reagiert mit 109 in Äther in hohen Ausbeuten zu 2.4.6.2'.4'.6'-Hexamethylbenzophenon 114, identisch mit einem aus Mesitylmagnesiumbromid und Mesitoylchlorid synthetisierten Präparat (Lit. 77).



Mit Kalium-tert.-butylat in tert.-Butanol entsteht aus 109 ein viskoses, destillierbares Öl, dem nach IR- und PMR-Spektrum die Struktur 115 zuzuordnen ist. Bei der Verseifung in konzentrierter Schwefelsäure/Wasser bildet 115 Mesitylencarbonsäure 116, identisch mit einem authentischen Präparat.



In frisch destilliertem Oxalsäurediäthylester als Lösungsmittel reagiert 109 in gegenwärt stöchiometrischer oder katalytischer Mengen von Kalium-tert.-butylat, Natriumäthylat oder Dimethylamin zum Isocumarin 117:



Die vorgeschlagene Struktur steht im Einklang mit der Elementaranalyse, dem Molekulargewicht und IR-Spektrum (in KBr: zwei Carbonylbanden bei 1725 cm^{-1} und 1715 cm^{-1} sind der Lacton- bzw. der Estergruppe zuzuordnen; s. Abb. 35).

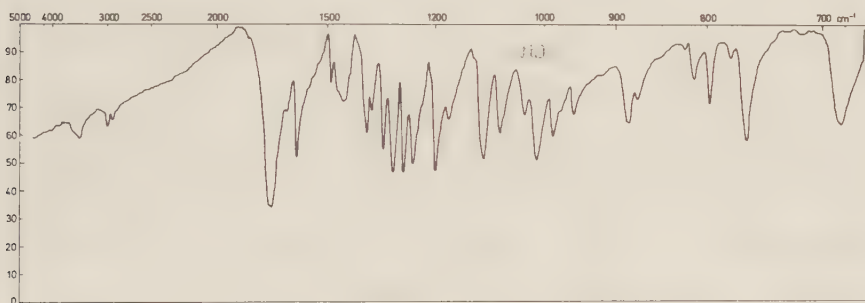
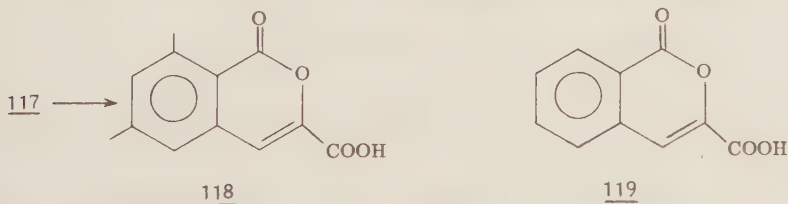
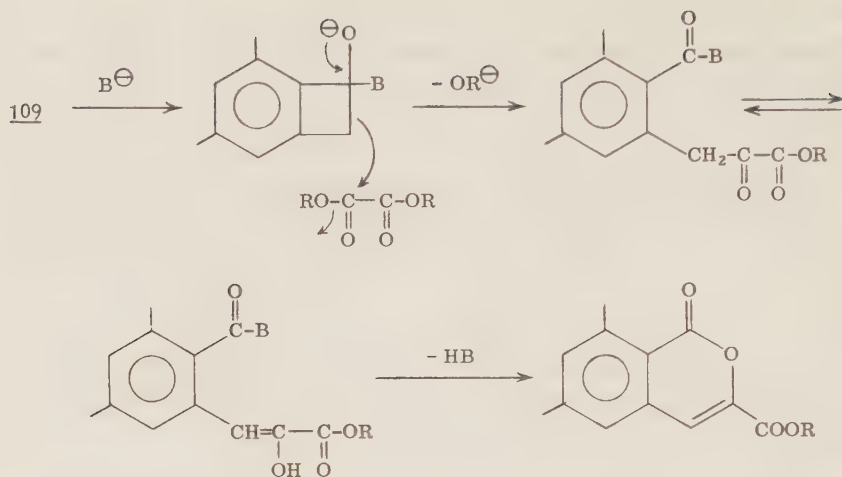


Abb. 35 IR-Spektrum von 117 (KBr)

Alkalische Verseifung von 117 liefert die Carbonsäure 118; sie erweist sich UV- und IR-spektroskopisch als weitgehend identisch mit der bekannten Isocumarin-3-carbonsäure 119 (Lit. 78):



Der Mechanismus dieser basenkatalysierten Esterkondensation läßt sich auf folgende Weise deuten:

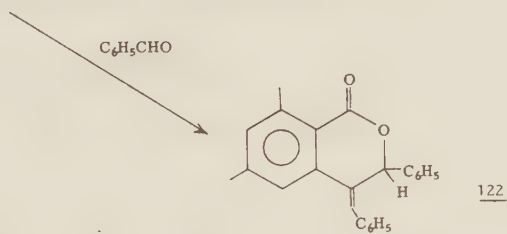
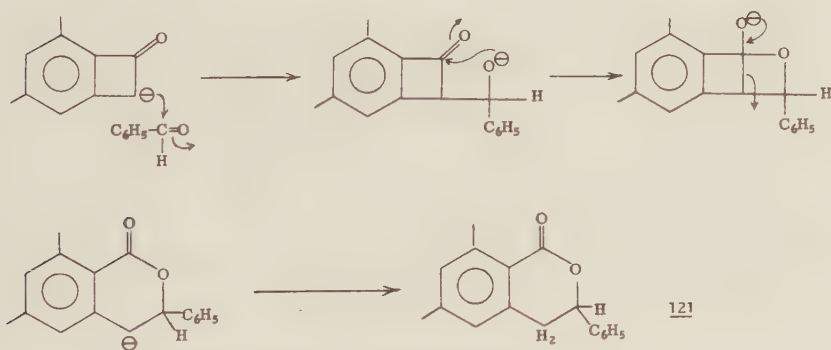
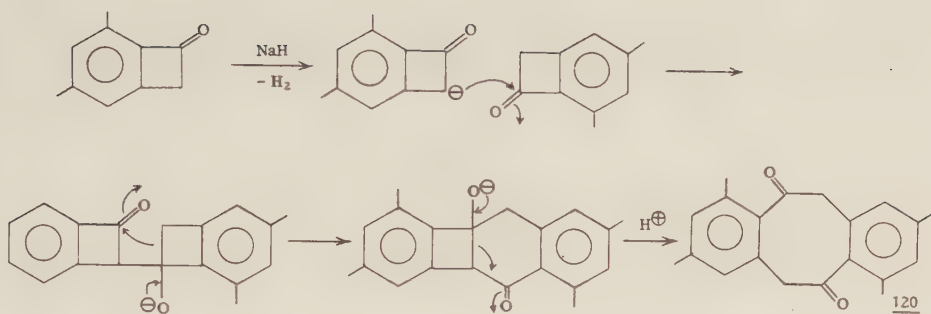


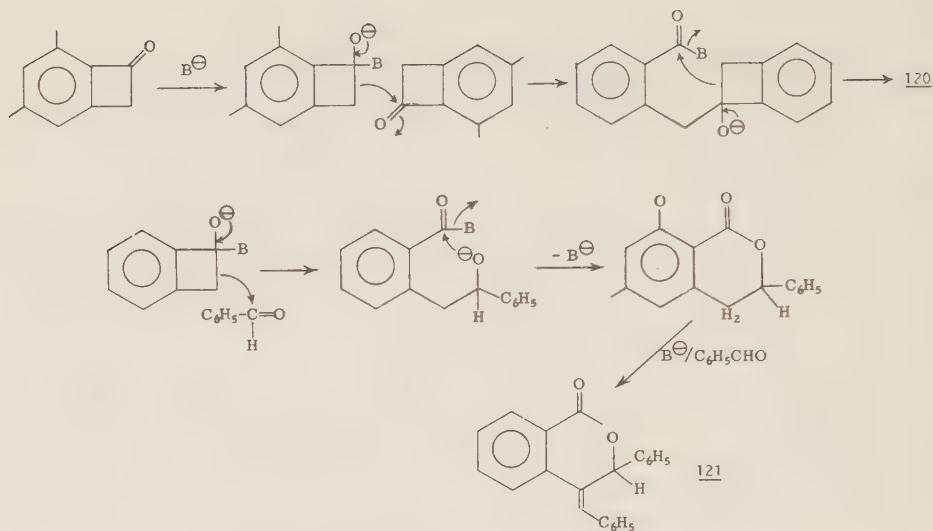
D.J. BERTELLI und P. CREWS (Lit.73) beschrieben nach Abschluß dieser Arbeiten die Reaktion von Natriumhydrid mit 108 und 109 in Dimethylformamid. Dabei erhielten sie die Dimeren der Benzocyclobutenone 120 bzw. in Gegenwart von Benzaldehyd die Isocumarine 121 und 122. Daraus und aus der Tatsache, daß sie während der Reaktion eine Wasserstoffentwicklung beobachteten, schlossen die Autoren, daß sich zunächst ein Benzocyclobutenon-Anion bildet, welches dann mit weiterem Keton oder Benzaldehyd abreagiert. Sie postulierten den auf S. 93 beschriebenen Mechanismus.

Dieser Mechanismus ist mit einigen Befunden nur schwer in Einklang zu bringen:

1. Frisch sublimiertes 109 reagiert nicht mit NaH, wenn unter sorgfältigem Feuchtigkeitsausschluß in über Lithiumalanat getrocknetem THF gearbeitet wird.
2. 109 reagiert nicht mit Natriumhydrid in frisch destilliertem Oxalsäurediäthylester, der wie DMF als aprotisches Lösungsmittel anzusehen ist.

Leider erwähnen die Autoren in ihrer Veröffentlichung nichts über den Reinheitsgrad des von ihnen verwendeten Dimethylformamids. Nun ist bekannt (Lit. 79), daß dieses Lösungsmittel nur sehr schwer vollkommen wasser- und aminfrei zu erhalten ist und mit NaH Nebenreaktionen eingeht. Es kann daher angenommen werden, daß in dem System Dimethylformamid/Natriumhydrid genügend freie Base enthalten ist, um eine basenkatalysierte Reaktion nach folgendem Schema einzuleiten: (s. S. 94)

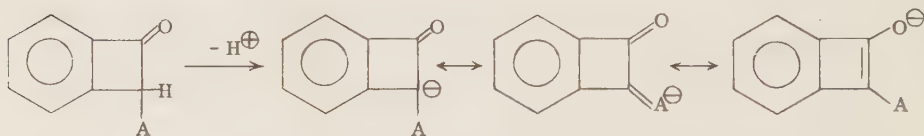




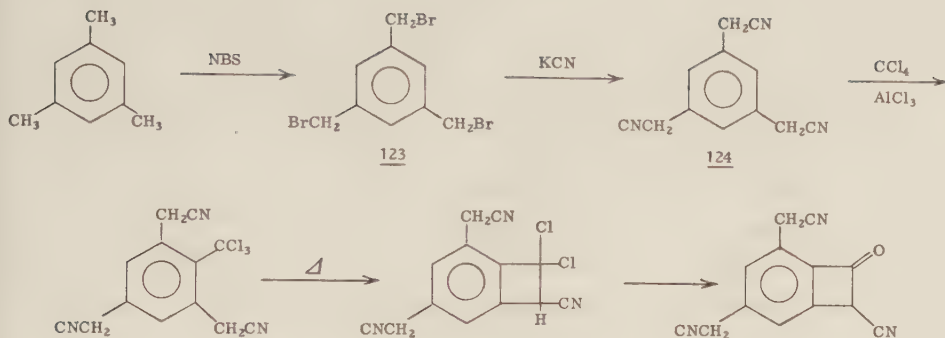
Wenn auch ein Benzocyclobutenonanion als Zwischenstufe bei diesen Reaktionen nicht vollkommen ausgeschlossen werden kann, so scheint der basenkatalysierte Mechanismus doch der plausiblere zu sein.

2. Versuche zur Synthese von 2-Cyan- und 2-Methoxycarbonyl-benzocyclobutenonen

Die Einführung einer Elektronenakzeptorgruppe in 2-Stellung zur Carbonylfunktion begünstigt formal die Bildung eines Benzocyclobutenon-Anions:

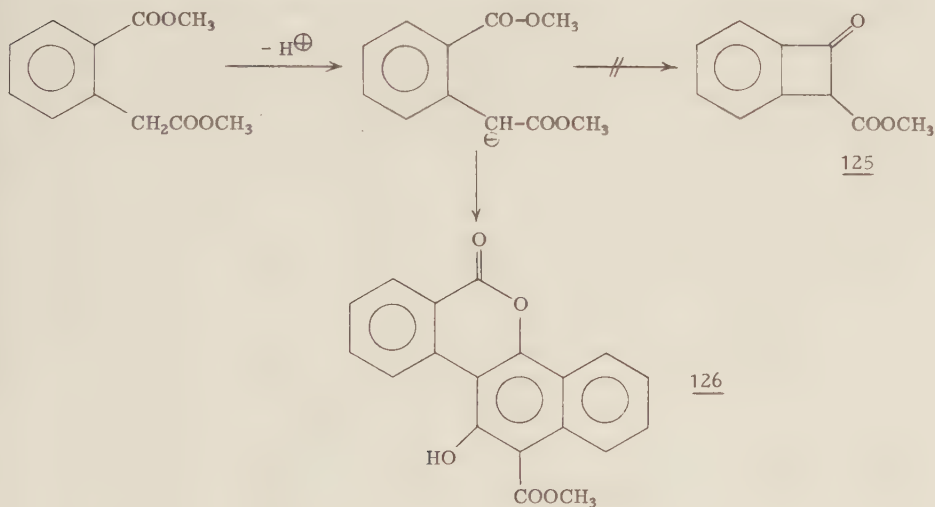


Zur Synthese eines 2-Cyanbenzocyclobutenons wurde folgender Syntheseweg konzipiert:



Die Einwirkung von KCN in DMSO auf 123 ergab wie erwartet 124, bei dessen Friedel-Crafts-Alkylierung jedoch nur harzartige Produkte entstanden.

Die Synthese des 2-Methoxycarbonylbenzocyclobutenons 125 wurde bereits von E. KUTTER (Lit. 80) durch eine intramolekulare Esterkondensation des Homophthalsäuredimethylesters versucht. Dem isolierten Produkt wurde die Struktur 126 zugeschrieben.

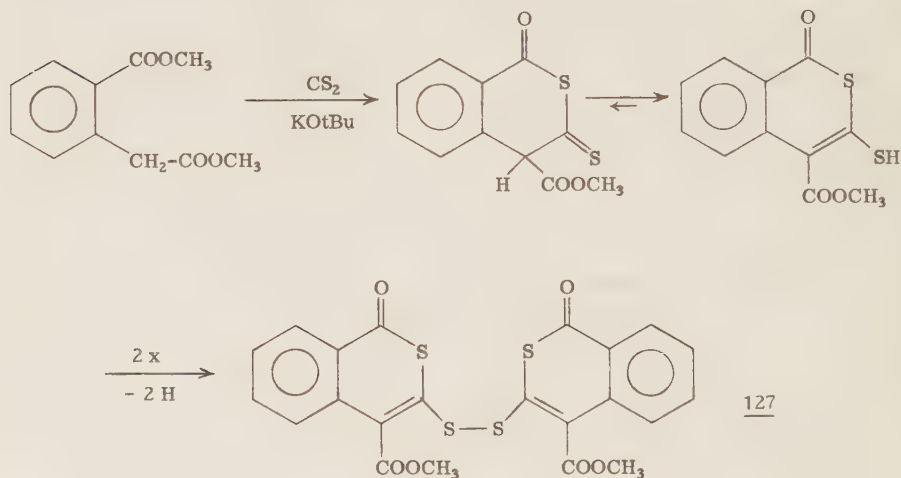


Diese Arbeiten wurden wiederaufgenommen, um durch Variation des Lösungsmittels, der Konzentration der Reaktanten und der eingesetzten Basen doch noch zu 125 zu kommen.

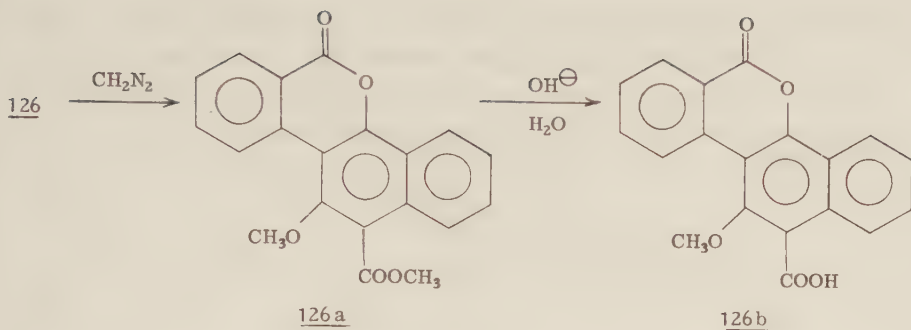
125 konnte jedoch in keinem Falle nachgewiesen werden. Lösungsmittel, eingesetzte Basen und Ausbeuten an 126 sind in der folgenden Übersicht zusammengefaßt:

<u>Lösungsmittel</u>	<u>Base</u>	<u>Ausbeute an 126</u> %
Diglyme	NaH	40
Diglyme	KOtBu	35
DMF	KOtBu	0
Äther	Mes-MgBr	0
Benzol	NaH	0
Benzol	Natrium-tert.-amylat	20
-	Na	5

In Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel reagiert Homophthalsäuredimethylester mit Kalium-tert.-butylat zum Disulfid 127; Analysen, Molekulargewicht sowie spektroskopische Daten sichern die vorgeschlagene Struktur.



Zum Strukturbeweis von 126 wurden die Derivate 126a und 126b hergestellt:

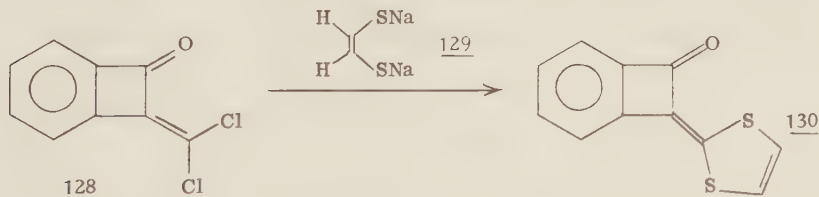


Bei der Zinkstaubschmelze von **126** nach E. CLAR (Lit. 81) entstand β -Phenyl-naphthalin in geringer Ausbeute.

3. Synthese und Eigenschaften neuer 2-Methylenbenzocyclobutenone

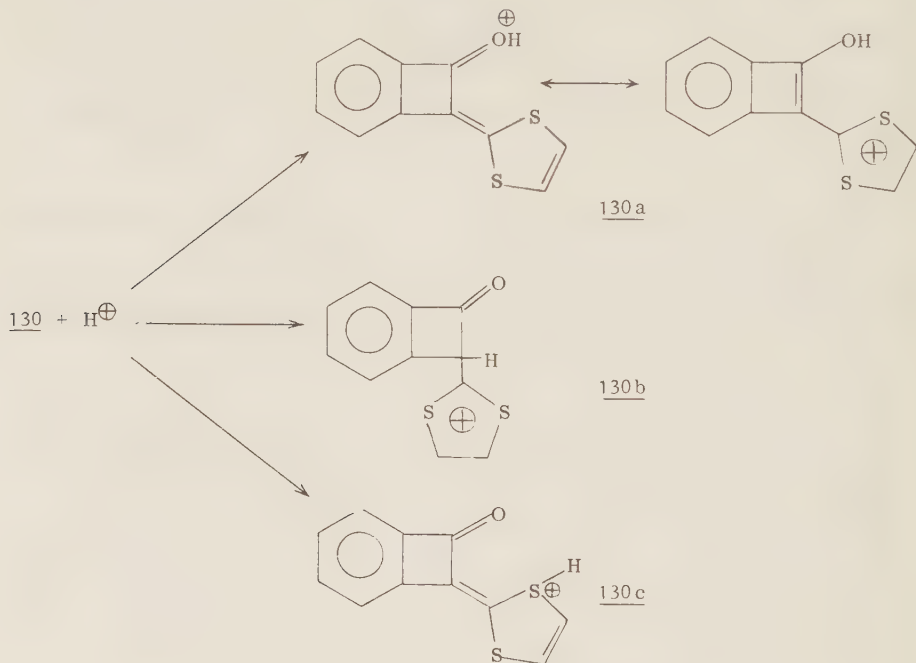
Setzt man das von M.P. CAVA (Lit. 82) beschriebene **128** mit dem Dinatriumsalz des cis-Dimercaptoäthylens **129** in trockenem Acetonitril um, so erhält man eine rote Lösung, aus der sich säulenchromatografisch ein roter, wenig stabiler Feststoff isolieren läßt, der sich in Aceton mit gelber Farbe löst, sich darin jedoch rasch zersetzt.

Das IR-Spektrum in KBr weist eine Carbonylbande bei 1750 cm^{-1} und eine $\text{C}=\text{C}$ -Bande bei 1650 cm^{-1} auf. Das PMR-Spektrum in Aceton zeigt die Signale von vier aromatischen Protonen als Multipllett bei $2.67\text{ }\tau$ und zwei olefinische Protonen als schwach aufgespaltenes Doublett bei $3.12\text{ }\tau$. Diese Daten weisen auf das Benzocyclobutenon **130** hin. Allerdings läßt sich die Verbindung wegen ihrer großen Zersetzlichkeit nicht analysenrein darstellen.

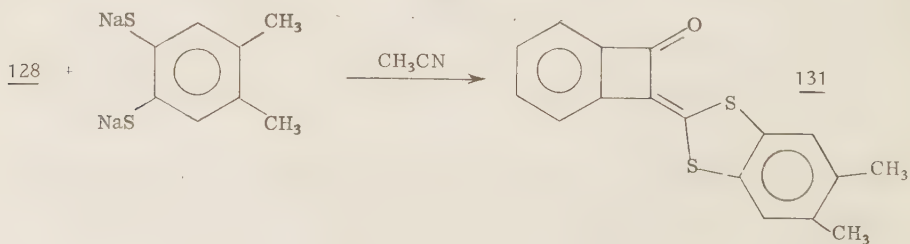


130 löst sich mit grüner Farbe in Trifluoressigsäure, zersetzt sich hier jedoch noch rascher als in Aceton. Im PMR-Spektrum sind alle Signale relativ zu denen von **130** gleichmäßig nach tieferem Feld verschoben: vier aromatische Protonen bei $2.17\text{ }\tau$, zwei olefinische, diesmal als scharfes Signal, bei $2.66\text{ }\tau$. Das Signal eines weiteren

Protons, das von den protonierten Formen 130 a-c herrühren sollte, erscheint nicht, so daß es zweifelhaft ist, ob 130 in Trifluoressigsäure überhaupt protoniert wird. Mit Perchlorsäure in Methylenchlorid tritt praktisch augenblicklich Zersetzung zu harzartigen Produkten ein, ebenso mit Triäthylxonium-tetrafluorborat.



Um ein stabileres Produkt als 130 zu erhalten, wurde versucht, 131 aus 128 und 4,5-Dimercapto-o-xylol zu synthetisieren. 131 zersetzt sich jedoch schon beim vorsichtigen Einengen des Reaktionsgemischs, ist also noch instabiler als 130:



Gibt man zu der rohen Lösung von 131 in Acetonitril Natriumäthylat in Äthanol, so isoliert man das gelbe, stabile Ringöffnungsprodukt 131a. Analysenwerte, Molekulargewicht sowie IR- und PMR-Spektren sichern die vorgeschlagene Struktur:

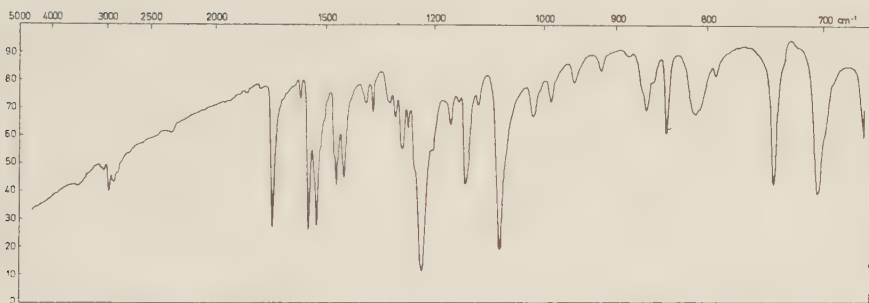
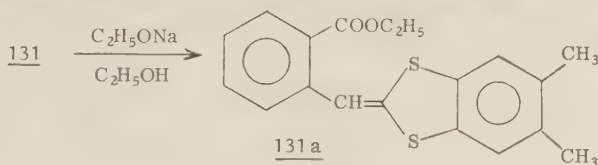


Abb. 36 IR-Spektrum von 131a (KBr)

Das analoge Produkt aus 130 ist ein nicht kristallisierendes Öl.

4. Thermische Ringöffnung des Benzocyclobutenons

Diphenylketen reagiert mit 109 oberhalb von 180° zu einem farblosen 1:1-Addukt (132). Im IR-Spektrum tritt eine Carbonylbande bei 1720 cm^{-1} auf; eine schwächere Bande bei 1652 cm^{-1} ist einer C=C-Bindung zuzuordnen (s. Abb. 37).

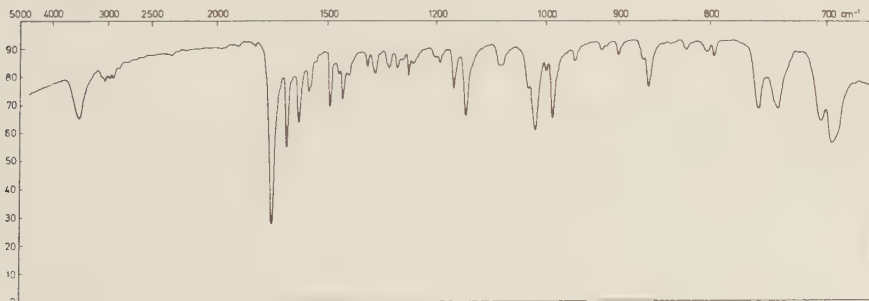
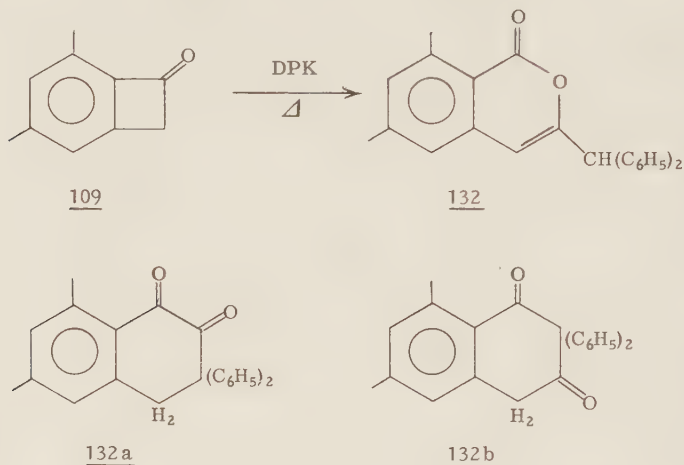


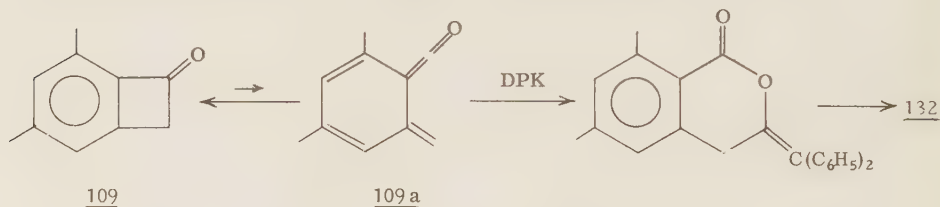
Abb. 37 IR-Spektrum von 132 (KBr)

Das PMR-Spektrum von 132 in Deuterochloroform zeigt neben zwei Signalen für die Methylprotonen und einem Multipllett für zwölf aromatische Protonen zwei scharfe Singulets für je ein Proton bei 4.79 τ und 4.04 τ . Diese Daten lassen auf ein Isocumarin schließen. Die beiden noch möglichen 1:1-Addukte 132a und 132b sind mit den spektroskopischen Befunden nicht vereinbar.

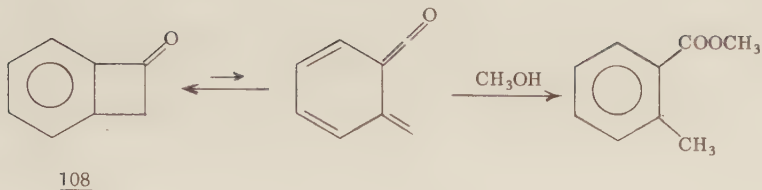


Für die Bildung von 132 müssen zwei Reaktionsmechanismen diskutiert werden:

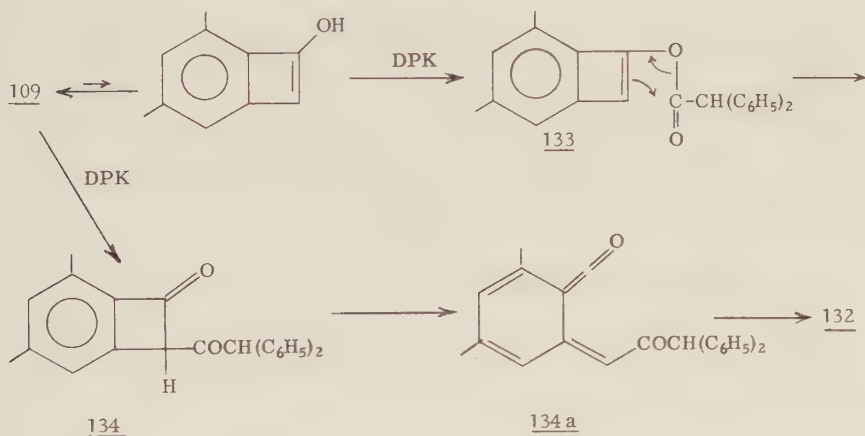
1. Die Ringöffnung von 109 zum o-chinoiden 2-Methylenketen 109a mit anschließender symmetrieerlaubter (4_s+2_s)-Cycloaddition des Diphenylketens.



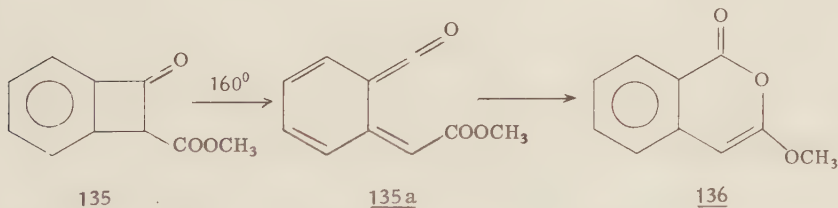
Eine analoge Ringöffnung fand M.P. CAVA (Lit. 83) bei der Photolyse von 108 in Methanol:



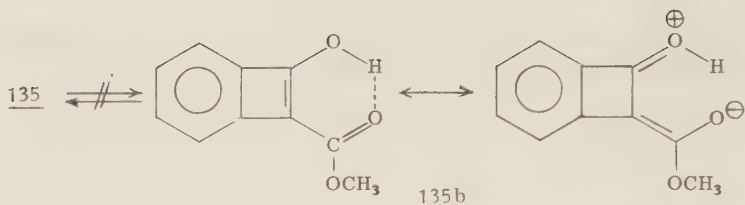
2. Reaktion des Diphenylketens mit 109, zum 2-Ketobenzocyclobutenon 134. Anschließend erfolgt Isomerisierung über 134 a zu 132.



Die analoge Reaktion 135 $\rightarrow$ 136 wurde ebenfalls von CAVA (Lit. 84) beschrieben:



Der zweite Mechanismus ist allerdings unwahrscheinlicher. Es ist bisher nicht gelungen, die Enolisierung von Benzocyclobutenonen nachzuweisen. Auch 135 zeigt keinerlei Enolisierungstendenz, obwohl die benzocyclobutadienoide Enolform 135b etwas stabilisiert sein sollte (Lit. 84):

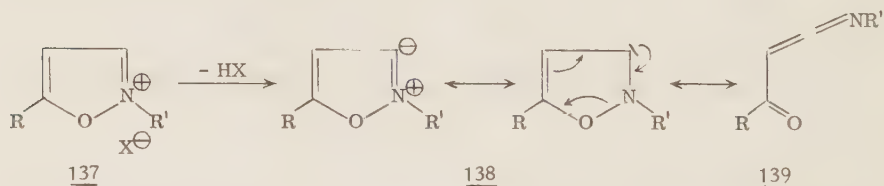


109 bleibt beim Erhitzen über seinen Siedepunkt (Sdp.₇₂₅ 230–235⁰) auch nach Stunden unverändert. Unterhalb von 180⁰ tritt praktisch keine Reaktion mit Diphenylketen ein. Diese Beobachtungen stützen die Annahme einer Valenztautomerie 109 $\rightleftharpoons$ 109a. Substitution in 2-Stellung mit einer Akzeptorgruppe sollte die Ringöffnung erleichtern; so isomerisiert 135 bereits bei 160⁰ (Lit. 84).

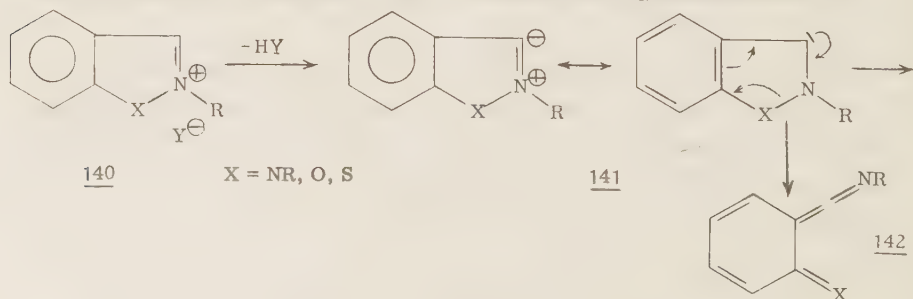
Versuche, das 2-Methylenketen 109a mit anderen Dienophilen wie z.B. Maleinsäureanhydrid, N-Phenylmaleinimid, Tetracyanäthylen oder Benzolsulfonylisocyanat abzufangen, führten lediglich zu Zersetzungsprodukten.

4.1 Versuche zur Synthese weiterer "o-chinoider" Ketene

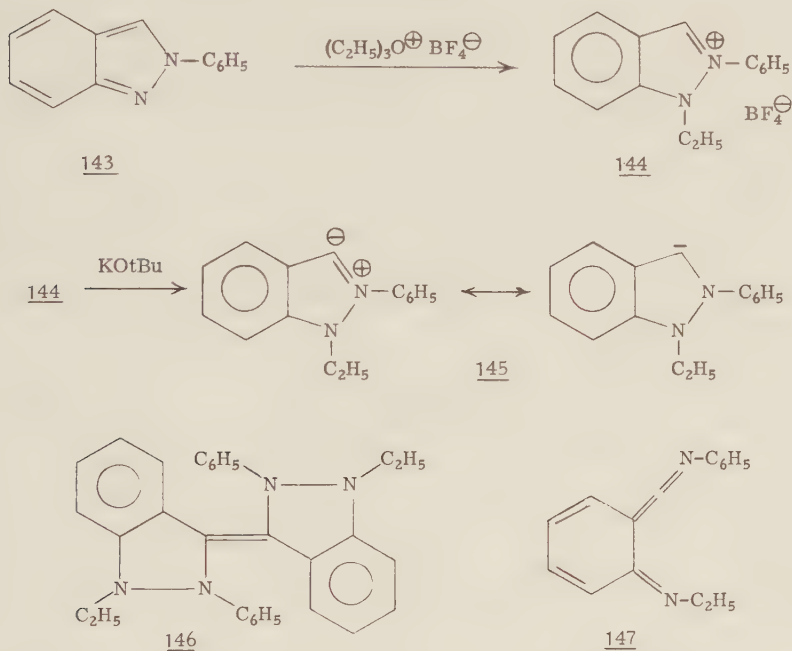
R.B. WOODWARD (Lit. 85) wies nach, daß bei der Deprotonierung von 5-substituierten Isoxazoliumsalzen 137 durch Umlagerung des intermediär gebildeten nucleophilen Carbens 138 2-Acyloketenimine 139 entstehen.



Es wurde versucht, diese Reaktion auf solche Heterocyclen 140 zu übertragen, die nach Deprotonierung und Umlagerung o-chinoide Ketenderivate 142 bilden könnten:



Das Indazolium-tetrafluorborat 144, erhalten aus 2-Phenylindazol 143 und Triäthyl-oxoniumtetrafluorborat, bildet bei der Deprotonierung mit Kalium-tert.-butylat in CH_3CN jedoch nur das Dimere 146 des nucleophilen Carbens 145 und nicht Folgeprodukte des 2-Imino-ketenimins 147.



Elementaranalyse, Molekulargewicht, IR-Spektrum und ein tiefroter, nicht isolierbarer Charge-Transfer-Komplex mit 1.3.5-Trinitrobenzol in CH_2Cl_2 (typisch für elektronenreiche Olefine (Lit. 86)) stützen die für 146 vorgeschlagene Struktur.

Auch in stark verdünnten Lösungen von 144 in CH_3CN in Gegenwart eines 50fachen Überschusses an Acetylendicarbonsäure-dimethylester wurde immer nur 146 gebildet. Die Dimerisierung des nucleophilen Carbens 145 ist demnach gegenüber der Isomerisierung zu 147 bevorzugt.

III

Experimenteller Teil

Verwendete Geräte

Kernresonanzspektrometer A 60 (Hersteller Varian)

Leitz IR-Spektrometer Modell III (Hersteller E. Leitz, Wetzlar)

Dampfdruckosmometer Modell 301 A (Hersteller Mechrolab)

UV-Spektrometer Modell RPQ 20 C (Hersteller C. Zeiss)

Für säulenchromatografische Trennungen wurde "Kieselgel 0,05 - 0,2 mm für die Säulenchromatografie" der Firma E. Merck verwendet.

Die Reinigung der Lösungsmittel erfolgte nach den üblichen Standardvorschriften (Lit. 79, 87, 88).

Den Damen und Herren des mikroanalytischen und des physikalischen Labors möchte ich für die Ausführung der Analysen bzw. für die Aufnahme der Spektren danken.

Ferner gilt mein Dank Frl. E. STUKE und den Herren D. AGHAIZU, C. KNORN und J. ERBE für geschickte experimentelle Mitarbeit.

Versuchsbeschreibung

1) o-(Phenylmercapto-methyl)-benzoesäure (3f)

Zu der eisgekühlten Lösung von 23 g (1 G.A.) Natrium in 1 Ltr. trockenem Methanol werden zunächst 55.0 g (0.5 Mol) Thiophenol, dann 107.5 g (0.5 Mol) o-Brommethylbenzoesäure gegeben. Nach 12stündigem Rückflußkochen wird das abgekühlte Reaktionsgemisch in 3 Ltr. Eiswasser gegossen und mit konz. HCl angesäuert. Das ausgefallene Produkt wird abgenutscht und kann nach Lufttrocknung ohne weitere Reinigung verarbeitet werden. Ausbeute 110 g (90%), Schmp. 106-107° (Ligroin), farblose Nadeln.

$C_{14}H_{12}O_2S$	Ber.	C	68.82	H	4.96
(244.3)	Gef.	C	69.09	H	5.28

Molekulargewicht 245 (Chloroform).

2) o-(Benzolsulfonyl-methyl)-benzoesäure (3b)

122 g (0.5 Mol) 3f werden in 500 ml Eisessig suspendiert und auf dem Dampfbad mit 50 ml Perhydrol 6 Stunden erwärmt. Nach 2 bzw. 4 Stunden werden jeweils weitere 50 ml Perhydrol zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird in Eiswasser gegossen und das ausgefallene Produkt abgenutscht. Ausbeute 97 g (70%), Schmp. 156-158° (Eisessig), farblose Nadeln.

$C_{14}H_{12}SO_4$	Ber.	C	60.85	H	4.38
(276.3)	Gef.	C	61.15	H	4.63

Molekulargewicht 281 (Aceton).

3) o-(Benzolsulfonyl-methyl)-benzoylchlorid (4b)

27.6 g (0.1 Mol) 3b werden in 200 ml trockenem CH_2Cl_2 suspendiert und mit 20.8 g (0.1 Mol) PCl_5 versetzt. Nach einstündigem Rühren werden Lösungsmittel und $POCl_3$ im Vakuum abgezogen und der farblose Rückstand aus Essigester umkristallisiert. Das Produkt läßt sich nicht analysenrein erhalten. Ausbeute 26.5 g (90%), Schmp. 112-114° (Essigester), farblose Blättchen.

4) 2-(o-Benzolsulfonylmethyl-phenyl)-benzthiazol (1f)

5.81 g (20 mMol) 4b und 4.93 g (40 mMol) o-Aminothiophenol werden in 20 ml trockenem DMF 10 Minuten zum Sieden erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird auf Eis/HCl

gegossen und das ausgefallene Produkt abgesaugt. Ausbeute 3.6 g (50%), Schmp. 125-127° (CH₃CN), farblose Nadeln.

C ₂₀ H ₁₅ NO ₂ S ₂	Ber.	C	65.78	H	4.14	N	3.83
(365.6)	Gef.	C	65.91	H	4.20	N	3.59

5) N-Methyl-2-(o-benzolsulfonylmethyl-phenyl)-benzthiazolium-perchlorat (1b)

3.6 g (10 mMol) 1f und 6.0 g Methyltosylat werden 30 Minuten auf 170° erhitzt. Nach dem Abkühlen werden 10 ml Methanol und 1 ml HClO₄ (70%) zugesetzt. Bei Zugabe von Äther fällt eine braune Schmiere aus, von welcher dekantiert wird. Die Schmiere wird in wenig CH₃CN gelöst; beim Zutropfen von Äther fallen farblose, feine Kristalle aus. Ausbeute 4.0 g (86%), Schmp. 140°. Das Produkt läßt sich nicht analysenrein erhalten und wird ohne weitere Reinigung umgesetzt.

6) 7,7-(o-Phenylen-methylamino-mercapto)-8-benzolsulfonyl-o-benzochinodimethan (2b)

Lösungen von 1b in trockenem DMF färben sich bei Zugabe von Kalium-tert.-butylat tiefblau. Die Farbe ist bei -40° unter Stickstoff einige Stunden haltbar. Der Nachweis von 2b erfolgte UV-spektroskopisch (s. Kap. 1.1.1).

7) 2-(o-Phenylmercaptomethyl-phenyl)-benzthiazol (5f)

2.4 g (10 mMol) 3f werden in 50 ml trockenem CH₂Cl₂ gelöst und mit 2.08 g (10 mMol) PCl₅ versetzt. Nach einer Stunde werden Lösungsmittel und POCl₃ im Vakuum abgezogen. Das zurückbleibende Öl wird mit 2.50 g (20 mMol) o-Aminothiophenol in 20 ml trockenem DMF 10 Minuten zum Sieden erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird auf Eis/HCl gegossen, der Niederschlag abgesaugt und aus Methanol umkristallisiert. Ausbeute 1.4 g (42%), Schmp. 62-64°, farblose Nadeln.

C ₂₀ H ₁₅ NS ₂	Ber.	C	72.08	H	4.56	N	4.18
(333.5)	Gef.	C	72.32	H	4.70	N	3.91

8) 2-(o-Methyl-phenyl)-benzthiazol (5g)

Analog Versuch 4 aus 15.6 g (0.1 Mol) o-Toluychlorid und 45.0 g (0.2 Mol) o-Aminothiophenol. Ausbeute 17.0 g (77%), Schmp. 57-58° (CH₃OH), farblose Nadeln.

C ₁₄ H ₁₁ NS	Ber.	C	74.62	H	4.92	N	6.22
(225.3)	Gef.	C	74.77	H	4.81	N	6.21

Molekulargewicht 225 (Benzol).

9) N-Methyl-2-(o-methyl-phenyl)-benzthiazolium-jodid (1 g)

5.0 g (22 mMol) 5g und 7.7 g (55 mMol) CH_3J werden 18 Stunden in 50 ml CH_3CN zum Sieden erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels bleibt 1g als gelber Feststoff zurück. Ausbeute 5.1 g (71 %), Schmp. 215–216° (CH_3CN), hellgelbe, grobe Kristalle.

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{JNS}$	Ber.	C	49.06	H	3.85	N	3.82
(367.3)	Gef.	C	49.33	H	3.79	N	3.86

10) N,N-Dimethyl-o-cyanmethyl-benzimidiumsäuremethylester-tetrafluorborat (7a)

1.88 g (10 mMol) 6 und 1.60 g (10 mMol) Trimethyloxonium-tetrafluorborat wurden 8 Stunden in siedendem CH_2Cl_2 zum Sieden erhitzt. Das ausgeschiedene Öl wurde abgetrennt und dreimal mit je 10 ml CH_2Cl_2 ausgeschüttelt. Das Öl wurde im Hochvakuum von Lösungsmittelresten befreit und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

11) N,N-Dimethyl-o-cyanmethyl-benzimidiumsäureäthylester-tetrafluorborat (7b)

Analog zu Versuch 10 aus 1.88 g (10 mMol) 6 und 1.90 g (10 mMol) Triäthylxonium-tetrafluorborat.

12) 7-Dimethylamino-7-methoxy-8-cyan-o-benzochinodimethan (8a)

Lösungen von 7a färben sich bei Zusatz von Kalium-tert.-butylat in DMF bei -40° tiefblau. Der Nachweis von 8a erfolgte u.a. durch Umsetzungen mit Phenylisocyanat und Phenylsenföl (s. Versuche 13 und 14).

13) 1-Dimethylamino-3-oxo-2-phenyl-4-cyan-2,3-dihydroisochinolin (11)

2.90 g (10 mMol) 7a bzw. 3.04 g (7b) werden bei -40° in 50 ml DMF mit 1.12 g Kalium-tert.-butylat versetzt. Zur tiefblauen Lösung werden 1.35 g (10 mMol) Phenylisocyanat gegeben. Die Farbe der Lösung schlägt augenblicklich nach gelbgrün um. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum bleibt ein dunkles Öl zurück, aus dem nach Anreiben mit Äther 0.58 g (20 %) bzw. 0.52 g (18 %) isoliert werden. Schmp. 243° ($\text{CHCl}_3/\text{Hexan}$), (Lit. 1: 240–242°).

14) 1-Dimethylamino-3-thioxo-2-phenyl-4-cyan-2,3-dihydroisochinolin (12)

Analog zu Versuch 13 aus 2.90 g (10 mMol) 7a bzw. 3.04 g (10 mMol) 7b und 1.51 g (10 mMol) Phenylsenfö. Ausbeute 1.20 g (40%) bzw. 0.90 g (30%), Schmp. 246-247° (CHCl₃/Hexan), (Lit. 1: 246-248°).

15) o-Cyanmethyl-benzoesäuremethylester (17)

Zu einer aus 16 g (0.1 Mol) o-Cyanmethylbenzoesäure und 20.8 g (0.1 Mol) PCl₅ bereiteten Lösung von o-Cyanmethyl-benzoylchlorid in 100 ml Benzol wurde eine Lösung von 0.12 Mol Natriummethylat in 100 ml Methanol langsam und unter Eiskühlung zugetropft. Nach einstündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde in 500 ml Wasser gegossen, die organische Phase abgetrennt und die wäßrige Phase mit 100 ml Benzol ausgeschüttelt. Nach Trocknen mit CaCl₂ wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt; der gelbliche Rückstand erstarrte im Kühlschrank. Ausbeute 13.0 g (75%), Schmp. 44-46° (Pentan), farblose Nadeln.

C ₁₀ H ₉ NO ₂	Ber.	C	68.55	H	5.17	N	7.99
(175.2)	Gef.	C	68.69	H	5.19	N	7.87

Molekulargewicht 179 (CHCl₃).

Das nach dieser Vorschrift erhaltene 17 ist leichter zu reinigen als das nach einer gleichzeitig von G. SIMCHEN (Lit. 89) veröffentlichten Methode erhaltene Präparat.

16) 1-Oxo-3-methyl-4-cyan-1H-2-benzopyran (25)

3.76 g (20 mMol) 6 in 20 ml Diglyme werden mit 0.48 g NaH versetzt und 30 Minuten gerührt. Nach Zugabe von 10 ml Äthylacetat wird das Gemisch 3 Stunden auf 100° erhitzt. Nach Eingießen in H₂O und Ansäuern mit HCl fällt ein farbloser Niederschlag aus, der abgesaugt und aus Äthanol umkristallisiert wird. Ausbeute 3.40 g (75%), Schmp. 139°, farblose Nadeln.

C ₁₁ H ₇ NO ₂	Ber.	C	71.40	H	3.83	N	7.56
(185.2)	Gef.	C	71.36	H	3.80	N	7.74

Molekulargewicht 185.2 (Aceton).

17) 1-Oxo-3-p-nitrophenyl-4-cyan-1H-2-benzopyran (28)

1.88 g (10 mMol) 6 und 0.48 g (20 mMol) NaH werden bei -20° in THF gerührt, bis die H_2 -Entwicklung beendet ist. Zur braun-roten Lösung werden 1.85 g (10 mMol) p-Nitrobenzoylchlorid in 10 ml THF getropft. Nach Eingießen in Wasser und Ansäuern mit HCl fällt ein farbloses Produkt aus, das aus Methanol umkristallisiert wird. Ausbeute 2.10 g (70%), Schmp. 197° , schwach gelbe Nadeln.

$C_{16}H_8N_2O_4$	Ber.	C	65.75	H	2.76	N	9.67
(292.3)	Gef.	C	66.02	H	2.76	N	9.99

Molekulargewicht 286 (Aceton).

18) 3-Methoxy-1-oxo-4-cyan-1H-2-benzopyran (26)

Analog zu Versuch 17 aus 1.88 g (10 mMol) 6, 0.48 g (20 mMol) NaH und 0.94 g (10 mMol) Chlorameisensäuremethylester. Ausbeute 1.20 g (52%), Schmp. $38-39^{\circ}$ (Äthanol/Wasser). Die Verbindung ist nicht analysenrein zu erhalten.

19) 3-p-Nitrophenoxy-1-oxo-4-cyan-1H-2-benzopyran (27)

Analog zu Versuch 17 aus 1.88 g 6 und 2.01 g (10 mMol) Chlorameisensäure-p-nitrophenylester. Ausbeute 2.40 g (80%). Schmp. 139° (Äthanol), schwach gelbe Nadeln.

$C_{18}H_8N_2O_5$	Ber.	C	62.20	H	2.71	N	9.11
(308.3)	Gef.	C	62.34	H	2.58	N	9.00

Molekulargewicht 311 (Aceton).

20) 7-Dimethylamino-7-hydroxy-8,8-dicyan-o-benzochinodimethan (29)

Zu einer Lösung von 1.88 g 6 in 10 ml THF werden 0.48 g (20 mMol) NaH gegeben und 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Zu der rotbraunen Lösung werden langsam 1.67 g (10 mMol) 2-Methyl-4-chlor-phenylcyanat in 10 ml THF getropft; es setzt augenblicklich eine lebhafte H_2 -Entwicklung ein. Nach dreistündigem Rückflußkochen wird die gelbbraune Lösung in 200 ml Wasser gegossen und mit Eisessig neutralisiert. Nach Zugabe von $NaHCO_3$ bis zur alkalischen Reaktion wird mit CH_2Cl_2 (2 x 30 ml) ausgeschüttelt. Die wäßrige Phase wird mit konz. HCl angesäuert und mit CH_2Cl_2 (5 x 30 ml) extrahiert. Die letzteren CH_2Cl_2 -Extrakte werden mit Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum bleibt ein gelbes Öl zurück, das nach längerem Stehen kristallisiert. Ausbeute 1.42 g (67%), lange, goldgelbe Nadeln, Schmp. $224-232^{\circ}$ (Zers.), (CH_3OH).

$C_{12}H_{11}N_3O$	Ber.	C	67.60	H	5.20	N	19.71
(213.2)	Gef.	C	67.74	H	5.32	N	19.72

21) 7-Dimethylamino-7-methoxy-8,8-dicyan-o-benzochinodimethan (32)

a) aus 29 und Diazomethan

0.29 g (1 mMol) 29 wird mit ca. 5 mMol Diazomethan in 10 ml Äther bei Raumtemperatur 12 Stunden gerührt. Nach Entfernung des Äthers im Vakuum wird der schwach gelbe Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (3 x 30 cm Silicagel, Laufmittel $CHCl_3$). Ausbeute 0.15 g (66%), Schmp. 132° (CH_3OH), schwachgelbe, lange Nadeln.

$C_{13}H_{13}N_3O$	Ber.	C	68.68	H	5.77	N	18.49
(227.3)	Gef.	C	69.00	H	5.88	N	18.21

Molekulargewicht 231 (Aceton).

b) aus 29 und Methyljodid

0.23 g (1 mMol) 29 in 15 ml Äthanol werden mit 0.024 g (1 mMol) NaH versetzt. Nach 30 Minuten werden zu der gelb-grün fluoreszierenden Lösung 0.25 g (1.7 mMol) CH_3J gegeben. Nach 12stündigem Rückflußkochen wird das Lösungsmittel abgezogen, der gelbe Rückstand in $CHCl_3$ gelöst und an 3 x 50 cm Silicagel säulenchromatografisch gereinigt. Neben 32 werden 10 mg (5%) 29 isoliert. Ausbeute, bez. auf umgesetztes 29, 190 mg (88,5%).

c) aus 8a und 2-Methyl-4-chlor-phenylecyanat

0.94 g (5 mMol) 7a in 20 ml trockenem DMF werden bei -40° mit 1.12 g (10 mMol) Kalium-tert.-butylat versetzt. Zu der tiefblauen Lösung werden 0.84 g (5 mMol) Cyansäureester in 10 ml DMF getropft. Die blaue Farbe schlägt gegen Ende der Reaktion nach rotbraun um. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der ölige Rückstand an 3 x 30 cm Silicagel ($CHCl_3$ als Laufmittel) gereinigt. Ausbeute 0.34 g (30%).

Perchlorat (32a)

Eine Lösung von 0.20 g (0.6 mMol) 32 in 5 ml CH_3CN wird tropfenweise mit $HClO_4$ (70%) bis zur Entfärbung versetzt. Nach vorsichtigem Zusatz von Äther kristallisiert 32a in Form langer, farbloser Nadeln. Ausbeute 0.30 g (95%), Schmp. 185° (CH_3CN /Äther).

$C_{13}H_{14}ClN_3O_5$	Ber.	C	47.75	H	4.30	N	12.74
(327.7)	Gef.	C	47.58	H	4.35	N	12.40

22) 7-Dimethylamino-7-(2.4-dinitro-phenoxy)-8.8-dicyan-o-benzochinodimethan (33)

1.15 g (5 mMol) 29 und 1.20 g Triäthylamin (12 mMol) werden mit 1.01 g (5 mMol) 2.4-Dinitrofluorbenzol in 10 ml DMF 18 Stunden gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der gelbe Rückstand mehrmals aus Methanol umkristallisiert. Ausbeute 1.90 g (95%), Schmp. 192°, lange gelbe Nadeln.

$C_{18}H_{13}N_5O_5$	Ber.	C	56.99	H	3.46	N	18.46
(379.3)	Gef.	C	57.10	H	3.52	N	18.10

23) 7-Dimethylamino-7-(2.4.6-trinitro-phenoxy)-8.8-dicyan-o-benzochinodimethan (34)

Analog zu Versuch 22 aus 1.15 g (5 mMol) 29, 1.2 g (12 mMol) Triäthylamin und 1.24 g (5 mMol) Pikrylchlorid. Ausbeute 1.90 g (88%), Schmp. 266° (CH₃OH), rubinrote Prismen.

$C_{18}H_{12}N_6O_7$	Ber.	C	50.95	H	2.85	N	19.81
(424.3)	Gef.	C	50.69	H	2.86	N	19.65

24) 7-Dimethylamino-7-benzoyloxy-8.8-dicyan-o-benzochinodimethan (35)

0.42 g (2 mMol) 29 in 15 ml Diglyme werden mit 0.48 g (2 mMol) NaH 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von 0.28 g (2 mMol) Benzoylchlorid wird 5 Stunden auf 160° erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum wird der gelbe Rückstand an 3 x 50 cm Silicagel (Laufmittel CHCl₃) gereinigt. Neben 0.22 g (52%) 29 werden 0.10 g (34%, bez. auf umgesetztes 29) 35 isoliert. Schmp. 167° (CHCl₃/Hexan), gelbe Nadeln.

$C_{19}H_{15}N_3O_2$	Ber.	C	71.88	H	4.73	N	13.24
(317.4)	Gef.	C	72.12	H	4.75	N	12.93

Molekulargewicht 325 (CHCl₃).

25) 7-Dimethylamino-7-methylmercapto-8.8-dicyan-o-benzochinodimethan (36)

Analog zu Versuch 21c aus 1.20 g (5 mMol) N.N-Dimethyl-o-cyanmethyl-thiobenzimidium-säure-methylester-jodid, 1.12 g (10 mMol) Kalium-tert.-butylat und 0.84 g (5 mMol) 2-Methyl-4-chlor-phenylcyanat in 20 ml DMF. Ausbeute 0.94 g (77%), Schmp. 148° (CHCl₃/Hexan), dunkelrote Nadeln.

$C_{13}H_{13}N_3S$	Ber.	C	64.16	H	5.39	N	17.27
(243.3)	Gef.	C	64.40	H	5.55	N	16.98

Molekulargewicht 249 (Aceton).

Perchlorat (36a)

Analog zu Versuch 22 aus 0.85 g (2.5 mMol) 36. Ausbeute 0.80 g (93%), Schmp. 205° (CH₃CN/Äther), farblose Nadeln.

C ₁₃ H ₁₄ ClN ₃ O ₄ S	Ber.	C	45.41	H	4.10	N	12.23
(343.8)	Gef.	C	45.20	H	4.05	N	12.09

26) 7,7-Bisdimethylamino-8,8-dicyan-o-benzochinodimethan (37)

1.60 g (5 mMol) N.N.N'.N'-Tetramethyl-o-cyanmethyl-benzamidinium-perchlorat 10a in 30 ml THF werden mit 0.24 g (10 mMol) NaH 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Dazu werden 0.84 g (5 mMol) 2-Methyl-4-chlor-phenylcyanat in 20 ml THF getropft. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand an 3 x 30 cm Silicagel (CHCl₃ als Laufmittel) säulenchromatografisch gereinigt. Ausbeute 0.85 g (71%), Schmp. 169° (CHCl₃/Hexan), ockerfarbene, grobe Kristalle.

C ₁₄ H ₁₆ N ₄	Ber.	C	69.96	H	6.71	N	23.32
(240.3)	Gef.	C	69.67	H	6.75	N	23.01

Molekulargewicht 241 (Aceton).

Perchlorat (37a)

Analog zu Versuch 22 aus 0.48 g (2 mMol) 37. Ausbeute 0.70 g (97%), Schmp. 222° (CH₃CN/Äther), farblose Nadeln.

C ₁₄ H ₁₇ ClN ₄ O ₄	Ber.	C	49.34	H	5.03	N	16.44
(340.8)	Gef.	C	49.56	H	5.17	N	16.08

27) 7,7-(o-Phenylen-methylamino-mercapto)-8-benzolsulfonyl-8-cyan-o-benzochinodimethan (38)

Analog zu Versuch 21 aus 2.40 g (5 mMol) 1b, 0.24 g (10 mMol) NaH und 0.84 g (5 mMol) 2-Methyl-4-chlor-phenylcyanat. Wegen der Schwerlöslichkeit von 38 wird mit CH₃OH als Laufmittel chromatografiert. Ausbeute 1.50 g (75%), Schmp. 274° (CH₃OH/Äther), rote Kuben.

C ₂₂ H ₁₆ N ₂ O ₂ S ₂	Ber.	C	65.32	H	3.98	N	6.93
(404.5)	Gef.	C	65.23	H	3.97	N	6.82

Perchlorat (38 a)

Analog zu Versuch 21 aus 0.40 g (1 mMol) 38. Ausbeute 0.50 g (98 %), Schmp. 238° (CH₃CN/Äther), farblose Nadeln.

C ₂₂ H ₁₇ ClN ₂ S ₂ O ₆	Ber.	C	52.32	H	3.39	N	5.55
(505.0)	Gef.	C	52.41	H	3.48	N	5.64

28) 7.7-Bisdimethylamino-8-benzoyl-8-cyan-o-benzochinodimethan (39)

Analog zu Versuch 26 aus 1.60 g (5 mMol) 10a, 0.24 g (10 mMol) NaH und 0.70 g (5 mMol) Benzoylchlorid. Ausbeute 0.50 g (31 %), Schmp. 264° (CHCl₃/Hexan), gelbe Nadeln.

C ₂₀ H ₂₁ N ₃ O	Ber.	C	75.20	H	6.63	N	13.15
(319.4)	Gef.	C	75.04	H	6.61	N	12.81

Molekulargewicht 325 (Aceton).

29) 7.7-Bisdimethylamino-8-p-nitrobenzoyl-8-cyan-o-benzochinodimethan (40)

Analog zu Versuch 26 aus 1.60 g (5 mMol) 10a, 0.24 g (10 mMol) NaH und 0.95 g (5 mMol) p-Nitrobenzoylchlorid. Ausbeute 0.90 g (48 %), Schmp. 259° (CHCl₃/Hexan), gelbe Nadeln.

C ₂₀ H ₂₀ N ₄ O ₃	Ber.	C	65.92	H	5.53	N	15.37
(364.4)	Gef.	C	65.80	H	5.38	N	15.37

Molekulargewicht 376 (Aceton).

30) 7.7-Bisdimethylamino-8-p-methoxybenzoyl-8-cyan-o-benzochinodimethan (41)

Analog zu Versuch 26 aus 1.60 g (5 mMol) 10a, 0.24 g (10 mMol) NaH und 0.85 g (5 mMol) p-Methoxybenzoylchlorid. Ausbeute 0.75 g (44 %), Schmp. 223° (CHCl₃/Hexan), gelbe Nadeln.

C ₂₁ H ₂₃ N ₃ O ₂	Ber.	C	72.21	H	6.63	N	12.02
(349.4)	Gef.	C	72.49	H	6.68	N	11.82

Molekulargewicht 354 (Aceton).

31) 7.7-Bisdimethylamino-8-(2,4,6-trimethyl-benzoyl)-8-cyan-o-benzochinodimethan (42)

Analog zu Versuch 26 aus 1.60 g (5 mMol) 10a, 0.24 g (10 mMol) NaH und 0.91 g (5 mMol) Mesitoylchlorid. Ausbeute 0.70 g (39%), Schmp. 247° (CHCl₃/Hexan), gelbe Kuben.

C ₂₈ H ₂₇ N ₃ O	Ber.	C	76.42	H	7.53	N	11.62
(361.5)	Gef.	C	76.56	H	7.51	N	11.38

Molekulargewicht 368 (Aceton).

32) 7,7-Bisdimethylamino-8-(2-benzolsulfonyl-methyl-benzoyl)-o-benzochinodimethan (43)

Analog zu Versuch 26 aus 1.60 g (5 mMol) 10a, 0.24 g (10 mMol) NaH und 1.47 g 4b. Ausbeute 1.86 g (79%), Schmp. 232° (CHCl₃/Hexan), gelbe Kuben.

C ₂₇ H ₂₇ N ₃ O ₃ S	Ber.	C	68.47	H	5.74	N	8.87
(473.6)	Gef.	C	68.55	H	5.87	N	8.70

33) 7,7-Bisdimethylamino-8-diphenylacetyl-8-cyan-o-benzochinodimethan (44)

a) aus 10a und Diphenylketen

Analog zu Versuch 26 aus 1.60 g (5 mMol) 10a, 0.24 g (10 mMol) NaH und 0.87 g Diphenylketen (5 mMol). Nach einigen Minuten fällt 44 in Form langer, gelber Nadeln aus. Ausbeute 1.40 g (68%), Schmp. 194° (CHCl₃/Hexan).

C ₂₇ H ₂₇ N ₃ O	Ber.	C	79.20	H	6.65	N	10.26
(409.5)	Gef.	C	79.33	H	6.60	N	10.21

Molekulargewicht 409 (massenspektrometrisch).

b) aus 10a und Diphenylacetylchlorid

Analog zu Versuch 26 aus 1.60 g (5 mMol) 10a, 0.24 g (10 mMol) NaH und 1.03 g Diphenylacetylchlorid (5 mMol). Ausbeute 0.60 g (29%).

34) 7-Dimethylamino-7-methoxy-8-p-nitrobenzoyl-8-cyan-o-benzochinodimethan (47)

Analog zu Versuch 21a aus 2.76 g (10 mMol) 7a, 2.24 g (20 mMol) Kalium-tert.-butylat und 1.85 g (10 mMol) p-Nitrobenzoylchlorid (10 mMol). Die erste gelbe Fraktion bei der chromatografischen Trennung enthält 0.30 g (8%) 40, die zweite 0.25 (7%) 47.

Schmp. 176° (CHCl₃/Hexan), gelbe, feine Nadeln.

$C_{16}H_{17}N_3O_4$	Ber.	C	64.91	H	4.88	N	11.96
(351.4)	Gef.	C	65.18	H	4.88	N	12.34

Molekulargewicht 358 (Aceton).

35) 7,7-Bisdimethylamino-8-methoxycarbonyl-8-cyan-o-benzochinodimethan (49)

Analog zu Versuch 26 aus 1.60 g (5 mMol) 10a, 0.24 g (10 mMol) NaH und 0.48 g (5 mMol) HCl- und CH_3OH -freiem Chlorameisensäuremethylester. Ausbeute 0.50 g (37 %), Schmp. 179^0 ($CHCl_3$ /Hexan), gelbe Kuben.

$C_{15}H_{19}N_3O_2$	Ber.	C	65.92	H	7.01	N	15.37
(273.3)	Gef.	C	65.65	H	7.01	N	15.02

Molekulargewicht 275 (Aceton).

36) 7,7-Bisdimethylamino-8-(p-nitrophenoxy-carbonyl)-8-cyan-o-benzochinodimethan (50)

Analog zu Versuch 26 aus 1.60 g (5 mMol) 10a, 0.24 g (10 mMol) NaH und 1.00 g (5 mMol) Chlorameisensäure-p-nitrophenylester. Ausbeute 1.10 g (58 %), Schmp. 212^0 ($CHCl_3$ /Hexan), gelbe Kuben.

$C_{20}H_{20}N_4O_4$	Ber.	C	63.15	H	5.30	N	14.73
(380.4)	Gef.	C	63.19	H	5.45	N	14.71

Molekulargewicht 378 (Aceton).

37) 7,7-Bisdimethylamino-8-(β,β -dicyan-vinyl)-8-cyan-o-benzochinodimethan (51)

Analog zu Versuch 26 aus 1.60 g (5 mMol) 10a, 0.24 g (10 mMol) NaH und 0.55 g (5 mMol) Äthoxymethylen-malodinitril. Ausbeute 1.40 g (97 %), Schmp. $247-248^0$ ($CHCl_3$ /Hexan), gelbe Nadeln.

$C_{14}H_{17}N_5$	Ber.	C	70.07	H	5.89	N	24.04
(291.4)	Gef.	C	69.80	H	5.85	N	23.81

Molekulargewicht 291 (massenspektrometrisch).

38) o-(5'-Tetrazolyl)-benzonitril (56)

6.40 g (0.05 Mol) Phthalodinitril, 7.80 g (0.12 Mol) NaN_3 und 7.20 g Essigsäure (0.12 Mol) werden in 20 ml n-Butanol vier Tage zum Sieden erhitzt. Danach werden weitere 0.75 g (12 mMol) NaN_3 und 1.50 g (24 mMol) Essigsäure zugegeben und weitere zwei Tage

erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird in Wasser gegossen und mit CH_2Cl_2 ausgeschüttelt. Nach Trocknen mit Na_2SO_4 und Abziehen des Lösungsmittels bleibt ein braunes Öl zurück, aus dem nach Anreiben mit Äther 5.40 g (64%) 56 isoliert werden. Schmp. 225-226° (Äthanol), farblose Rhomben.

$\text{C}_8\text{H}_5\text{N}_5$	Ber.	C	56.10	H	2.95	N	40.91
(171.2)	Gef.	C	55.87	H	3.01	N	40.59

39) Addukt aus 6 und Oxalylchlorid (76)

3.80 g (20 mMol) 6 und 2.46 g (20 mMol) Oxalylchlorid werden in 50 ml Benzol gelöst. Nach zwei Tagen bei Raumtemperatur hat sich ein Öl abgeschieden, das nach einer Woche kristallisiert. Das Produkt zersetzt sich an der Luft oder bei Reinigungsversuchen. Ausbeute 5.30 g (85%).

40) 1-Dimethylamino-3-oxo-4-cyan-3H-2-benzopyran (78)

3.15 g (10 mMol) 76 in 20 ml DMF werden mit 2.24 g (20 mMol) Kalium-tert.-butylat versetzt. Nach 24 Stunden wird in 100 ml Wasser gegossen, das ausgefallene Produkt wird abgesaugt und mehrmals aus CH_3CN umkristallisiert. Ausbeute 0.40 g (20%), Schmp. 208° (Lit. 2: 207-209°).

41) 1-Dimethylamino-2,4-dicyan-3,4-dihydronaphthalin (81)

Zu einer aus 1.60 g (5 mMol) 10a und 0.12 g NaH (5 mMol) bereiteten Lösung von 10 in 30 ml THF werden 0.27 g (5 mMol) Acrylnitril gegeben. Nach 30 Minuten wird in 200 ml H_2O gegossen, die organischen Bestandteile werden mit 3 x 30 ml CH_2Cl_2 extrahiert. Nach Trocknen mit Na_2SO_4 und Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum bleibt ein dunkles Öl zurück, aus dem sich nach einigen Tagen braune Kristalle abscheiden. Ausbeute 0.40 g (36%), Schmp. 120-121° (Methanol/Wasser), schwach gelbe Prismen.

$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_3$	Ber.	C	75.30	H	5.87	N	18.82
(223.3)	Gef.	C	75.08	H	5.85	N	18.99

Molekulargewicht 225 (CHCl_3).

42) 2,2-Bistrifluormethyl-3-(o-bisdimethylamino-carbonio-phenyl)-
1,1,3-tricyan-propanid (83)

Analog zu Versuch 26 aus 1,60 g (5 mMol) 10a, 0,24 g (10 mMol) NaH und 1,07 g (5 mMol) Bistrifluormethyl-isopropylidenmalodinitril bei -60° . Das farblose Produkt wird abfiltriert und aus CH_3CN umkristallisiert. Ausbeute 0,78 g (36%), Schmp. $172-174^{\circ}$, farblose Prismen.

$\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{F}_6\text{N}_5$	Ber.	C	53.09	H	3.99	N	16.32
(429,4)	Gef.	C	53.27	H	3.95	N	16.58

43) 3-(o-Bisdimethylamino-carbonio-phenyl)-2-phenyl-
1,1,3-tricyan-propanid (87)

Analog zu Versuch 42 aus 1,60 g (5 mMol) 10a, 0,24 g (10 mMol) NaH und 0,77 g (5 mMol) Benzylidenmalodinitril. Ausbeute 0,30 g (17%), Schmp. $111-115^{\circ}$, farblose Prismen. Das Produkt zersetzt sich beim Umkristallisieren aus CH_3CN und liefert keine befriedigende Elementaranalyse.

44) 3-(o-Bisdimethylamino-carbonio-phenyl)-2-p-nitrophenyl-
1,1,3-tricyan-propanid (88)

Analog zu Versuch 42 aus 1,60 g (5 mMol) 10a, 0,24 g (10 mMol) NaH und 1,00 g (5 mMol) p-Nitrobenzylidenmalodinitril. Ausbeute 0,70 g (35%), Schmp. $138-140^{\circ}$ (Zers.), rote, feine Kuben. Das Produkt zersetzt sich beim Umkristallisieren aus CH_3CN .

$\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{N}_5\text{O}_2$	Ber.	C	68.98	H	5.54	N	17,49
(400,5)	Gef.	C	65.53	H	5.16	N	17,50

45) 1-Dimethylamino-2,3-dimethoxycarbonyl-4-cyan-naphthalin (89)

Analog zu Versuch 26 aus 1,60 g (5 mMol) 10a, 0,24 g (10 mMol) NaH und 0,63 g (5 mMol) Acetylendicarbonsäuredimethylester. Ausbeute 1,20 g (75%), Schmp. 134° (Lit. 1: $131-133^{\circ}$).

46) 1-Dimethylamino-3-phenyl-2-methoxycarbonyl-4-cyan-naphthalin (90)

Analog zu Versuch 26 aus 1,60 g (5 mMol) 10a, 0,24 g (5 mMol) NaH und 0,80 g (5 mMol) Propiolsäuremethylester. Ausbeute 1,10 g (69%), Schmp. 148° (Äthanol/Wasser), farblose Prismen.

$C_{21}H_{18}N_2O_2$	Ber.	C	76.39	H	5.47	N	8.47
(330.4)	Gef.	C	76.50	H	5.49	N	8.19

Molekulargewicht 338 (Aceton).

47) 1-Dimethylamino-3-methyl-2-äthoxycarbonyl-4-cyan-naphthalin (91)

Analog zu Versuch 26 aus 1.60 g (5 mMol) 10a, 0.24 g (10 mMol) NaH und 1.12 g (5 mMol) Tetrolsäureäthylester. Ausbeute 0.40 g (30%), Schmp. 116-118° (Äthanol/Wasser), farblose Prismen.

$C_{16}H_{16}N_2O_2$	Ber.	C	71.60	H	6.05	N	10.44
(268.3)	Gef.	C	71.85	H	5.89	N	10.21

Molekulargewicht 275 (Aceton).

48) 1-Dimethylamino-3-thioxo-2-benzolsulfonyl-4-cyan-2.3-dihydroisochinolin (94)

Analog zu Versuch 26 aus 1.60 g (5 mMol) 10a, 0.24 g (10 mMol) NaH und 1.00 g (5 mMol) Benzolsulfonylsenfö. Ausbeute 0.04 g (1.1%), Schmp. 189-191° (CH₃CN), rote Nadeln.

$C_{18}H_{15}N_3O_2S_2$	Ber.	C	58.51	H	4.09	N	11.38
(369.5)	Gef.	C	58.79	H	3.81	N	11.72

49) 4-Dimethylamino-1-Methyl-9-cyan-1H-benz[f]indol (99)

Zu einer aus 1.60 g (5 mMol) 10a und 0.12 g (5 mMol) NaH bereiteten und filtrierten Lösung von 10 in 30 ml THF werden 0.65 g (5 mMol) Keten-S.N-acetal gegeben. Nach 12stündigem Rückflußkochen unter Stickstoffschutz wird in 150 ml Wasser gegossen. Das ausgefallene Produkt wird abgesaugt und aus Äthanol umkristallisiert. Schmp. 168°, farblose Nadeln.

$C_{16}H_{17}N_3$	Ber.	C	76.46	H	6.82	N	16.72
(251.3)	Gef.	C	76.69	H	6.95	N	16.43

Molekulargewicht 259 (CHCl₃).

50) 1-Dimethylamino-3-diäthylamino-2-methyl-4-cyan-naphthalin (102)

Analog zu Versuch 48 aus 1.60 g (5 mMol) 10a, 0.24 g (10 mMol) NaH und 0.44 g (5 mMol) 1-Diäthylaminopropin. Ausbeute 0.80 g (57%), Schmp. 241° (Methanol), farblose Blättchen.

$C_{18}H_{23}N_3$	Ber.	C	76.85	H	8.23	N	14.93
(281.4)	Gef.	C	76.90	H	8.21	N	14.66
Molekulargewicht 276 (Aceton).							

51) 1-Dimethylamino-1.4-epithio-3-bistrifluormethyl-4-cyan-3.4-dihydro-1H-2-benzopyran (103)

In eine Lösung von 1.01 g (5 mMol) 1-Dimethylamino-4-cyan-isothianaphthen in 50 ml Acetonitril wird langsam (1 Blase/sec) Hexafluoraceton eingeleitet. Beim Umkristallisieren tritt teilweise Zersetzung ein. Schmp. 143-145⁰ (Zers.), gelbe Kristalle. Ausbeute 1.20 g (65%).

$C_{14}H_{10}F_6N_2OS$	Ber.	C	45.67	H	2.47	N	7.65
(368.3)	Gef.	C	46.20	H	2.60	N	5.65

Molekulargewicht 368 (massenspektrometrisch).

52) 7.7-Dichlor-3.5-dimethyl-benzocyclobuten (112)

Zu dem aus 2.64 g (30 mMol) $POCl_3$ und 2.70 g (35 mMol) DMF hergestellten Komplex werden 2.92 g (20 mMol) 3.5-Dimethyl-benzocyclobutenon (109) gegeben und vier Tage auf 50-55⁰ erwärmt. Das Reaktionsgemisch wird auf Eis gegossen und das ausgefallene Produkt abgesaugt. Ausbeute 3.92 g (98%), Schmp. 52-53⁰ (Lit. 72: 55-57⁰).

53) 2.4.6.2 .4'.6'-Hexamethylbenzophenon (114)

Zu einer Lösung von 2.92 g (20 mMol) 109 in 20 ml Äther werden 20 mMol Mesitylmagnesiumbromid langsam zugetropft. Nach Beendigung der heftigen Reaktion wird das cremefarbene Reaktionsgemisch auf Eis/konz. HCl gegossen und mit CH_2Cl_2 ausgeschüttelt. Nach Trocknen mit $CaCl_2$ und Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum bleiben 4.90 g (97%) 114 zurück. Schmp. 139⁰ (CH_3OH), (Lit. 77: 136-137⁰).

54) 2.4.6-Trimethylbenzoesäure-tert.-butylester (115)

1.46 g (10 mMol) 109 werden in 10 ml tert.-Butanol mit 1.12 g KOtBu stehen gelassen. Nach Abziehen des Butanols im Vakuum wird der ölige Rückstand HV-destilliert. Ausbeute 1.02 g (93%), Sdp._{0.01} 138-142⁰.

Verseifung zu 116

0.10 g 115 werden in kalter konz. H_2SO_4 gelöst und in wenig H_2O gegossen. Das Produkt wird abgesaugt und aus Äthanol umkristallisiert. Schmp. 154° (Lit. 155°).

55) 1-Oxo-6.8-dimethyl-3-äthoxycarbonyl-1H-2-benzopyran (117)

1.46 g (10 mMol) 109 werden 12 Stunden mit 0.11 g (1 mMol) KOTBu in 20 ml Diäthyl-oxalat gerührt. Nach Eingießen in $\text{H}_2\text{O}/\text{HCl}$ wird mit CH_2Cl_2 extrahiert. Nach Abziehen des Lösungsmittels und des überschüssigen Esters wird der Rückstand aus Äthanol umkristallisiert. Ausbeute 1.14 g (93%), Schmp. $130-131^\circ$, farblose Nadeln.

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_4$	Ber.	C	68.28	H	5.74
(246.2)	Gef.	C	68.58	H	5.98

Molekulargewicht 248 (Benzol).

56) 1-Oxo-6.8-dimethyl-3-carboxy-1H-2-benzopyran (118)

0.60 g (5 mMol) 117 werden in 1 ml konz. HCl , 5 ml H_2O und 5 ml Dioxan 18 Stunden rückflußgekocht. Nach Eingießen in H_2O wird das ausgefallene 118 aus CH_3OH umkristallisiert. Schmp. 220° , farblose Nadeln.

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_4$	Ber.	C	66.17	H	4.62
(218.2)	Gef.	C	66.17	H	4.88

Molekulargewicht 228 (Aceton).

57) 1.3.5-Tribrommethylbenzol (123)

12.0 g (0.1 Mol) Mesitylen, 53.4 g (0.3 Mol) NBS, 1 g Benzoylperoxid und 0.05 g Azodiisobutyrodinitril werden in 200 ml CCl_4 1 Stunde zum Sieden erhitzt. Nach Abfiltrieren des Succinimids und Abziehen des CCl_4 wird der Rückstand aus Ligroin umkristallisiert. Ausbeute 27.0 g (75%), Schmp. $94-96^\circ$ (Lit. $90: 97-99^\circ$). Diese Synthese ist einfacher als die von W. REPPE (Lit. 90) beschriebene.

58) 1.3.5-Tricyanmethylbenzol (124)

17.8 g (0.05 Mol) 123 und 100 g (0.15 Mol) KCN werden in DMSO 18 Stunden bei 50° gerührt. Nach Eingießen in H_2O und Ausschütteln mit CH_2Cl_2 werden 6.3 g (64%) 124 isoliert. Schmp. $99-101^\circ$ (Äthanol/ H_2O), farblose Blättchen.

$C_{12}H_9N_3$	Ber.	C	67.90	H	5.70	N	26.40
(159.2)	Gef.	C	67.73	H	5.74	N	26.21

59) 11-Hydroxy-6-oxo-12-methoxycarbonyl-6H-benzo[d]naphtho[1.2-b]pyran (126)

20.8 g (0.1 Mol) Homophthalsäuredimethylester werden mit 4.8 g (0.2 Mol) NaH in 100 ml Diglyme 3 Stunden zum Sieden erhitzt. Das Gemisch wird auf Eis/konz. HCl gegossen und mit CH_2Cl_2 ausgeschüttelt. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisieren des Rückstands aus Aceton 8.0 g (48%) 126. Schmp. 202-203°, farblose Nadeln.

$C_{21}H_{12}O_5$	Ber.	C	71.24	H	3.78
(320.0)	Gef.	C	71.24	H	4.02

Verätherung zu 126 a

1.60 g (5 mMol) 126 werden zu ca. 10 mMol CH_2N_2 in 20 ml Äther gegeben. Nach 24 Stunden wird eingengt und der Rückstand aus Äthanol umkristallisiert. Ausbeute 1.45 g (85%), Schmp. 194°, farblose Nadeln.

$C_{22}H_{14}O_5$	Ber.	C	71.85	H	4.22
(334.0)	Gef.	C	71.77	H	4.27

Molekulargewicht 332 ($CHCl_3$).

Verseifung zu 126 b

1.68 g (5 mMol) 126 a werden mit 20 ml Zn KOH 12 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach Ansäuern mit HCl fallen 1.50 g (90%) 126 b aus. Schmp. 193° (CH_3CN), farblose Nadeln.

$C_{19}H_{12}O_5$	Ber.	C	71.24	H	3.78
(320.3)	Gef.	C	71.20	H	3.88

60) Di-[1-oxo-4-methoxycarbonyl-1H-2-benzothiopyranyl-(3)]-disulfid (127)

4.16 g (20 mMol) Homophthalsäuredimethylester in 20 ml CS_2 werden zu 2.24 g (20 mMol) KOtBu in 30 ml CS_2 bei -20° getropft. Nach 12 Stunden wird in H_2O/HCl gegossen und mit Methylenchlorid extrahiert. Ausbeute 2.40 g (47%), Schmp. 157-158° (Äthanol), gelbe Nadeln.

$C_{22}H_{14}O_6S_4$	Ber.	C	53.57	H	2.80
(502.6)	Gef.	C	53.25	H	2.96

Molekulargewicht 507 (Benzol).

61) 7-Oxo-8-(S,S'-vinylendimercapto-methylen)-benzocyclobuten (130)

1.32 g (10 mMol) 2-Dichlormethylenbenzocyclobutenon (128) und 1.36 g (10 mMol) cis-Dimercaptoäthylen-Dinatriumsalz werden 18 Stunden in 30 ml CH₃CN gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur im Vakuum wird der Rückstand mit 10 ml Aceton versetzt, die gelbe Lösung filtriert und an 3 x 30 cm Silicagel (Aceton als Laufmittel) chromatografiert. Die rote Fraktion enthält 0.30 g (14%) 130. Schmp. 68-74°, rote Blättchen.

130 zersetzt sich bei Reinigungsversuchen.

62) β.β-[S,S'-o-(4,5-dimethyl-phenylendimercapto)]-o-äthoxycarbonyl-styrol (131 a)

1.32 g (10 mMol) 128 und 2.14 g (10 mMol) 4,5-Dimercapto-o-xytol-Dinatriumsalz werden 4 Stunden in 30 ml CH₃CN gerührt. Die rote Lösung wird filtriert und das Filtrat mit 10 mMol Natriumäthylat in 10 ml Äthanol versetzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der gelbe Rückstand aus CH₃OH umkristallisiert. Ausbeute 1.20 g (35%), Schmp. 77°, rote Nadeln.

C ₁₉ H ₁₈ O ₂ S ₂	Ber.	C	66.63	H	5.30
---	------	---	-------	---	------

(342.5)	Gef.	C	66.36	H	5.30
---------	------	---	-------	---	------

Molekulargewicht 348 (CHCl₃).

63) 1-Oxo-6.8-dimethyl-3-benzhydryl-1H-2-benzopyran (132)

1.46 g (10 mMol) 109 und 1.94 g (10 mMol) Diphenylketen werden 2 Stunden auf 220° erhitzt. Beim Versetzen mit CH₃OH fallen 2.10 g (62%) 133 aus. Schmp. 157-159° (CH₃OH), farblose Kuben.

C ₂₄ H ₂₀ O ₂	Ber.	C	84.68	H	5.92
--	------	---	-------	---	------

(340.2)	Gef.	C	84.71	H	5.80
---------	------	---	-------	---	------

Molekulargewicht 341 (CHCl₃).

64) 2-Phenyl-1-äthyl-1H-indazolium-tetrafluorborat (144)

1.94 g (10 mMol) 2-Phenylindazol und 1.90 g (10 mMol) Triäthylxoniumtetrafluorborat werden in 20 ml CH₂Cl₂ acht Stunden zum Sieden erhitzt. Nach Ausfällen mit Äther 2.20 g (71%) Produkt. Schmp. 164-166° (CH₂Cl₂/Äther), farblose Rhomben.

C ₁₅ H ₁₅ BF ₄ N ₂	Ber.	C	58.04	H	4.87	N	9.03
--	------	---	-------	---	------	---	------

(310.1)	Gef.	C	58.29	H	4.88	N	8.85
---------	------	---	-------	---	------	---	------

65) Bis-[2-Phenyl-1-äthyl-2.3-dihydro-1H-indazolylden-(3)] (146)

1.55 g (5 mMol) 144 in 30 ml DMF werden mit 0.66 g KOtBu (5 mMol) eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Beim Eingießen in 150 ml H₂O fällt ein gelber Niederschlag aus, der aus CH₃CN umkristallisiert wird. Ausbeute 0.88 g (79%), Schmp. 178-181°, gelb-grüne Kuben.

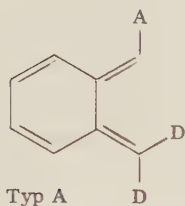
C ₃₀ H ₂₈ N ₄	Ber.	C	81.03	H	6.35	N	12.60
(444.5)	Gef.	C	81.36	H	6.39	N	12.61

Molekulargewicht 444 (massenspektrometrisch).

IV

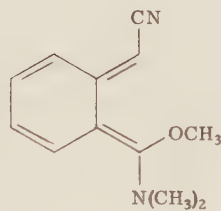
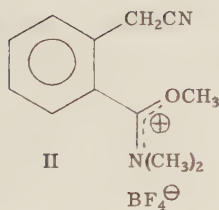
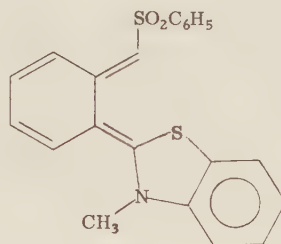
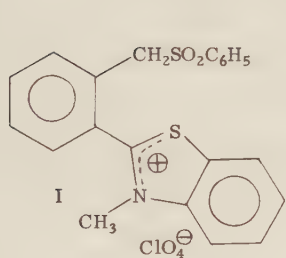
Zusammenfassung

1. Neue o-Chinodimethane des Typs A entstehen bei der Deprotonierung der CH-aciden Oniumsalze I und II.



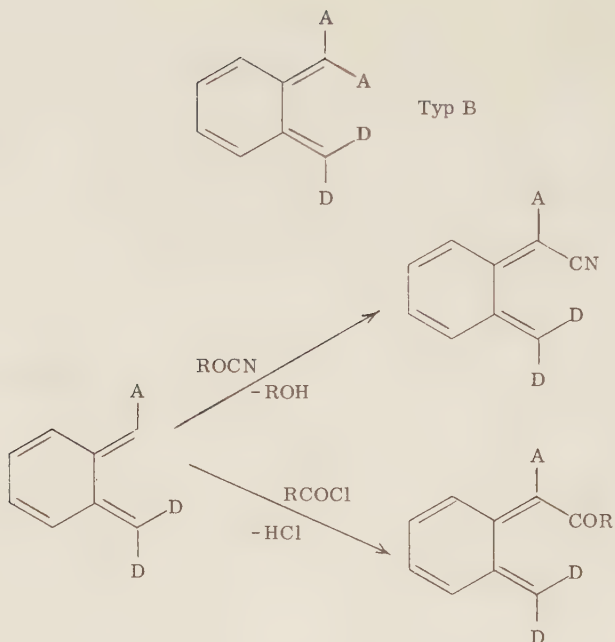
A = Elektronenakzeptoren

D = Elektronendonatoren

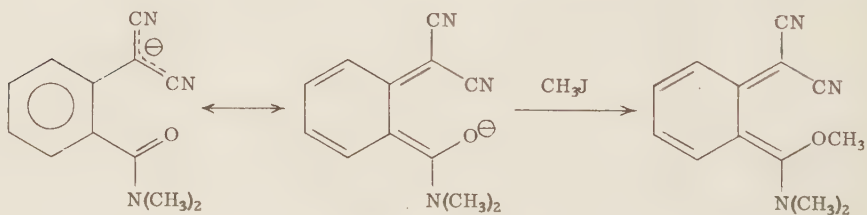


Die tiefblauen o-Chinodimethane sind nur in Lösung und bei tiefen Temperaturen stabil. Sie valenzisomerisieren nicht zu Benzocyclobutenen.

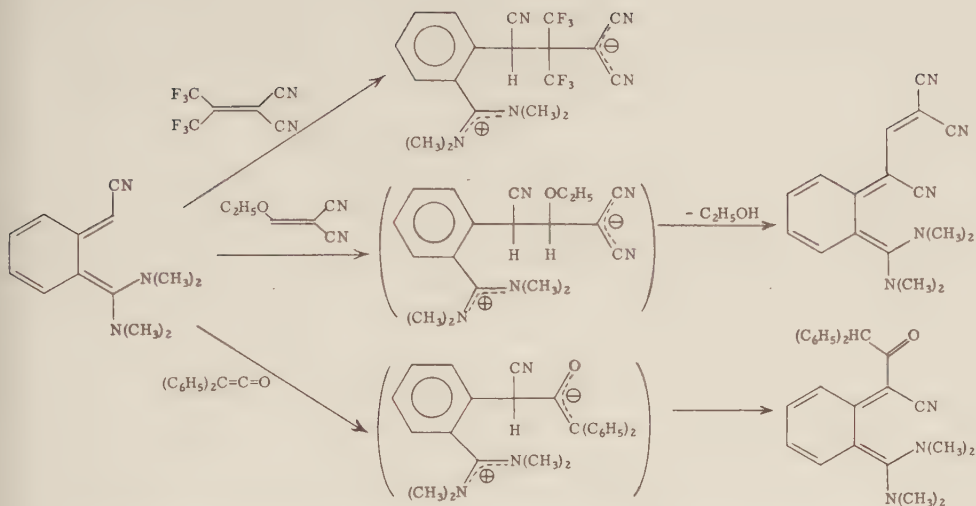
2. Reaktionen von o-Chinodimethanen des Typs A mit Cyansäureestern und Säurechloriden führen zu beständigen, gelben o-Chinodimethanen des Typs B.



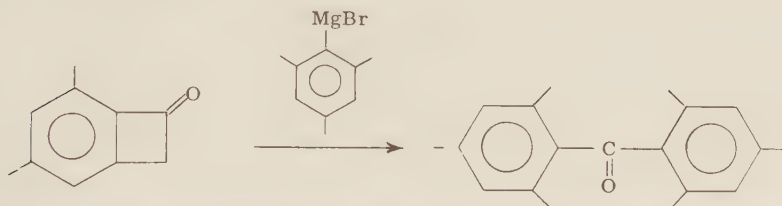
3. Die große Bildungstendenz der o-Chinodimethane des Typs B wird besonders durch den Verlauf der Methylierung des N,N-Dimethyl-o-dicyanmethyl-benzamids dargestellt.



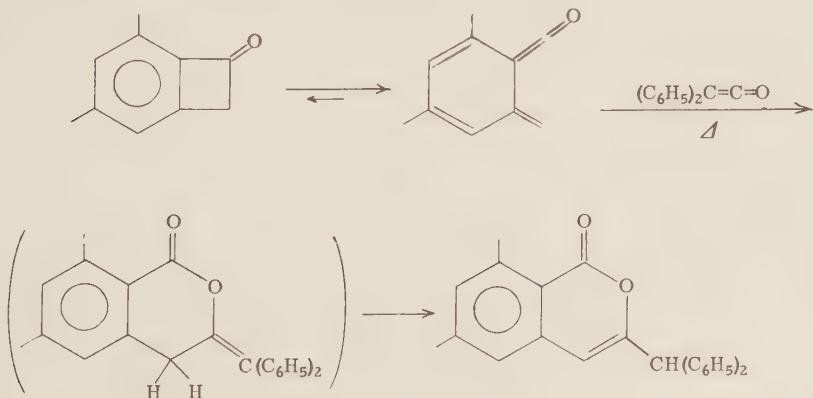
4. Ergebnisse von MO-Berechnungen stehen im Einklang mit den physikalischen und chemischen Eigenschaften der o-Chinodimethane des Typs B.
5. Die Annahme eines polaren Zweistufenmechanismus für Cycloadditionen von polaren Dienophilen an o-Chinodimethane des Typs A erscheint auf Grund der Isolierung von 1.6-Dipolen bzw. deren Folgeprodukte als gerechtfertigt.



7. Benzocyclobutenon zeigt keine CH-Acidität. Selbst mit sterisch gehinderten Basen reagiert es unter Ringöffnung.



8. Die Reaktion des Benzocyclobutenons mit Diphenylketen zu einem Isocumarin verläuft wahrscheinlich über eine "o-chinoide" Zwischenstufe.



- 1) R. Gompper, E. Kutter u. H. Kast, Angew.Chem. 79, 148 (1967).
- 2) R. Gompper u. H. Schäfer, unveröffentlicht.
- 3) R. Gompper u. R. Weiß, unveröffentlicht.
- 4) I.G. Dinulescu, M. Avram u. C.D. Nenitzescu, Chem.Ber. 93, 1795 (1960).
- 5) M. Avram, D. Dinu, G. Mateescu u. C.D. Nenitzescu, Chem.Ber. 93, 1789 (1960).
- 6) R. Gompper, E. Kutter u. H.U. Wagner, Angew.Chem. 78, 544 (1966).
- 7) K. Eiglmeier u. Th. Eicher, Angew.Chem. 80, 798 (1968).
- 8) K. Eiglmeier, Dissertation Würzburg 1969.
- 9) G. Quinckert, W. Wiersdorff, M. Finke, K. Opitz u. F. von der Haar, Chem.Ber. 101, 2303 (1968).
- 10) N.C. Yang u. C. Rivas, J.Amer.chem.Soc. 83, 2213 (1961).
- 11) K.R. Huffman u. E.F. Ullmann, J.Amer.chem.Soc. 89, 5629 (1967).
- 12) M.P. Cava u. R.H. Schlessinger, J.Amer.chem.Soc. 85, 835 (1963).
- 13) M.P. Cava, R.H. Schlessinger u. J.P. van Meter, J.Amer.chem.Soc. 86, 3173 (1964).
- 14) L.F. Fieser u. M.J. Haddadin, J.Amer.chem.Soc. 86, 2081 (1964).
- 15) G. Wittig, H. Tenhaeff, W. Schoch u. G. König, Liebigs Ann.Chem. 572, 1 (1951).
- 16) R. Mayer, H. Kleinert, S. Richter u. K. Gewald, J.prakt.Chem. 20, 244 (1963).
- 17) M.P. Cava u. N.M. Pollack, J.Amer.chem.Soc. 88, 4112 (1968).
- 18) J.E. Shields u. J. Bornstein, Chem.a.Ind. 1967, 1404.
- 19) M.P. Cava u. J.P. van Meter, J.Org.Chem. 34, 538 (1969).
- 20) J.M. Holland u. D.W. Jones, Chem.a.Ind. 1968, 549.
- 21) W.R. Roth u. J.D. Meier, Tetrahedron Letters 1967, 2053.
- 22) R.D. Barry, Chem.Rev. 64, 229 (1964).
- 23) J. Schnekenberger, Pharm.Zentralh. 1968, 107.
- 24) S. Kabuß, Angew.Chem. 78, 714 (1966).
- 25) J.N. Chatterjea, I.Indian chem.Soc. 30, 103 (1953).
- 26) E. Grigat, R. Pütter u. E. Mühlbauer, Chem.Ber. 98, 3777 (1965).
- 27) H.U. Wagner u. R. Gompper, Angew.Chem. 81, 1004 (1969).
- 28) R. Gompper, H.U. Wagner u. E. Kutter, Chem.Ber. 101, 4144 (1968).
- 29) R. Gompper u. H.D. Lehmann, Angew.Chem. 80, 38 (1966).
- 30) R. Gompper, H.U. Wagner u. E. Kutter, Chem.Ber. 101, 4123 (1968).
- 31) H. Kessler, Angew.Chem. 82, 237 (1970).
- 32) J.A. Pople, W.G. Schneider u. H.J. Bernstein, High-resolution Nuclear Magnetic Resonance, McGraw-Hill, New York, 1959.

- 33) A. Frost u. R. Pearson, Kinetik und Mechanismus homogener chemischer Reaktionen. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1967.
- 34) H. Schäfer, unveröffentlicht.
- 35) A. Streitwieser jr., Molecular Orbital Theory for Organic Chemists. John Wiley & Sons, New York, 1961.
- 36) H.U. Wagner, persönliche Mitteilung.
- 37) l.c. (Lit. 35), S. 135.
- 38) H.U. Wagner, persönliche Mitteilung.
- 39) J. Kroner u. H. Bock, Chem.Ber. 101, 1922 (1968).
- 40) G.W. Wheland u. D.E. Mann, J.chem.Phys. 17, 264 (1949).
- 41) A. Streitwieser jr., J.Amer.chem.Soc. 82, 4123 (1960).
- 42) A. Streitwieser jr. u. P.M. Nair, Tetrahedron 5, 149 (1959).
- 43a) H.C. Longuet-Higgins u. L. Salem, Proc.Roy.Soc. (London), A 251, 172 (1959), A 255, 435 (1960).
- 44) J. Schaefgen, J. Polym.Sci. 15, 230 (1955).
- 45) R. Weiß, Dissertation München 1968.
- 46) J. Thiele u. H. Balhorn, Ber.dtsch.chem.Ges. 37, 1463 (1904).
- 47) K. Fukui, T. Yonezawa u. H. Shingu, J.chem.Phys. 20, 722 (1952).
- 48) K. Fukui, T. Yonezawa u. E. Nagata, Bull.chem.Soc.Japan 27, 423 (1954).
- 49) H.U. Wagner, persönliche Mitteilung.
- 50) R.G. Pearson u. J. Songstad, J.Amer.chem.Soc. 89, 1827 (1967).
- 51) H.A. Staab, Einführung in die theoretische organische Chemie. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 1964, S. 299.
- 52) C. Sandorfy, Elektronenspektren in der theoretischen organischen Chemie. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 1961, S. 29.
- 53) E.J. Hartwell, R.E. Richards u. H.W. Thompson, J.chem.Soc. 1948, 1436.
- 54) J.H. Smith u. F.M. Menger, J.org.Chem. 34, 77 (1969).
- 55) G. Seybold, Dissertation München 1969.
- 56) R. Gompper u. G. Seybold, Angew.Chem. 80, 804 (1968).
- 57) J.D. Roberts, Chem.Soc.Special Publication No. 12, 111 (1958).
- 58) H. Bauer, persönliche Mitteilung.
- 59) M.P. Cava, M.J. Mitchell u. A.A. Deana, J.org.Chem. 25, 1481 (1960).
- 60) H.C. Longuet-Higgins, Trans.Faraday Soc. 45, 173 (1949).
- 61) J. Fabian, A. Mehlhorn, J. Bormann u. R. Mayer, Wissenschaftliche Zeitschrift der TU Dresden 14, 285 (1965).
- 62) J. Sauer, Angew.Chem. 78, 237 (1966).

- 63) R.B. Woodward u. R. Hoffmann, Angew.Chem. 81, 797 (1969).
- 64) R. Gompper, Angew.Chem. 81, 348 (1969).
- 65) H. Krapf, Dissertation München 1970.
- 66) B. Wetzel, Dissertation München 1970.
- 67) G. Hultzsich, Dissertation München 1970.
- 68) V. Figala, Dissertation München 1970.
- 69) M.P. Cava u. K. Muth, J.Amer.chem.Soc. 82, 652 (1960).
- 70) A.J. Birch, J.M. Brown u. F. Stansfield, J.chem.Soc. 1964, 5343.
- 71) G.M. Iskander u. F. Stansfield, J.chem.Soc. 1965, 1390.
- 72) H. Hart u. W. Fish, J.Amer.chem.Soc. 82, 749 (1960).
- 73) D.J. Bertelli u. P. Crews, J.Amer.chem.Soc. 90, 3889 (1968).
- 74) M.P. Cava, M.J. Mitchell, Cyclobutadiene and Related Compounds. Academic Press. New York 1967, S. 187, Ref. 37.
- 75) Z. Zemlicka u. Z. Arnold, Coll.Czech.chem.Comm. 26, 2852 (1961).
- 76) R.H. DeWolfe, Carboxylic Ortho Acid Derivatives. Academic Press, New York 1970, S. 489.
- 77) E.P. Kohler u. R. Baltzly, J.Amer.chem.Soc. 54, 4023 (1932).
- 78) N.N. Woroschtschow u. A.T. Petuschowa, J. Gen.Chem. USSR 27, 2287 (1957), C.A. 52, 6331 (1958).
- 79) Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1970, S. 710.
- 80) E. Kutter, unveröffentlicht.
- 81) E. Clar, Aromatische Kohlenwasserstoffe. Springer Verlag, Berlin 1952, S. 107.
- 82) l.c. (Lit. 74), S. 233.
- 85) R.B. Woodward u. R. Olofson, J.Amer.chem.Soc. 83, 1007 (1961).
- 86) R.W. Hoffmann, Angew.Chemie 80, 823 (1968).
- 87) W. Bunge in Houben-Weyl-Müller, "Methoden der organischen Chemie", G. Thieme Verlag Stuttgart 1959, Bd. I/2, S. 765.
- 88) A. Weissberger u. E.S. Proskauer, "Organic Solvents". Interscience Publishers Inc. New York 1955.
- 89) G. Simchen u. W. Krämer, Chem.Ber. 102, 3656 (1969).
- 90) W. Reppe u. W.J. Schweckendiek, Liebigs Ann.Chem. 560, 104 (1948).

Lebenslauf

Am 16.10.1941 wurde ich als Sohn des Chemikers Dr.Ing. Helmut Mengdehl und seiner Ehefrau Eva, geb. Becker in Marl, Kreis Recklinghausen geboren.

Nach vierjährigem Besuch der Volksschule trat ich im Frühjahr 1952 in das Albert-Schweitzer-Gymnasium in Marl ein, dessen Reifezeugnis ich im Frühjahr 1961 erwarb.

Nach einsemestrigem Studium der Physik an der Universität Münster begann ich im Wintersemester 1961 mit dem Studium der Chemie an der Universität München, an der ich im Juli 1964 die Diplomchemiker-Vorprüfung und im November 1966 die Diplomchemiker-Hauptprüfung ablegte. Seit Januar 1967 bin ich unter Anleitung von Prof. Dr. R. Gompper mit der Anfertigung einer Diplom- und Doktorarbeit beschäftigt.

